



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Институт естественных наук
и математики**

**Ю. С. ПЕТРОВА
Л. К. НЕУДАЧИНА
Е. Л. ЛЕБЕДЕВА**

АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Учебно-методическое пособие

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина, Е. Л. Лебедева

АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано
методическим советом Уральского федерального университета
в качестве учебно-методического пособия для студентов вуза,
обучающихся по направлениям подготовки
04.03.01, 04.04.01 «Химия»,
04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»,
по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2019

УДК 502.175(075.8)

ББК 20.18я73

П129

Р е ц е н з е н т ы:

кафедра физики и химии

Уральского государственного экономического университета
(заведующий кафедрой доктор химических наук, профессор *Н. Ю. Стожко*);

Е. П. Собина, кандидат химических наук
(Уральский научно-исследовательский институт метрологии)

П о д о б щ е й р е д а к ц и е й

кандидата химических наук *Е. Л. Лебедевой*

Петрова, Ю. С.

П129 Анализ объектов окружающей среды : учеб.-метод. пособие /
Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина, Е. Л. Лебедева ; [под общ. ред.
Е. Л. Лебедевой] ; М-во науки и высш. образования Рос. Феде-
рации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та,
2019. – 244 с.

ISBN 978-5-7996-2549-8

В учебном пособии рассмотрены показатели качества объектов окружающей среды (воздуха, воды и почв), способы отбора и подготовки проб к аналитическому определению различных органических и неорганических загрязнителей, а также инструментальные методы анализа.

Адресовано студентам химических направлений и специальностей, изучающим аналитическую химию.

УДК 502.175(075.8)

ББК 20.18я73

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебно-методическое пособие составлено в соответствии с программой специального курса «Анализ объектов окружающей среды», изучаемого студентами 4-го курса бакалавриата по направлению «Химия» в рамках модуля «Анализ реальных объектов». Вместе с тем пособие может быть полезно всем студентам бакалавриата, специалитета и магистратуры, обучающимся по естественно-научным направлениям подготовки.

В пособии рассматриваются способы отбора и подготовки проб к аналитическому определению различных органических и неорганических загрязнителей в составе объектов окружающей среды (воздуха, воды и почв), а также конечные инструментальные методы их анализа. Основой для усвоения материала являются знания, полученные студентами в курсах «Основы химического анализа» и «Физико-химические методы анализа», которые здесь углубляются и расширяются применительно к анализу объектов окружающей среды. В то же время особенностям пробоотбора и пробоподготовки этих объектов ранее в учебном процессе не уделялось достаточно внимания, несмотря на то, что часто именно эта стадия анализа вносит основной вклад в погрешность определения. Отличительной особенностью пособия является комплексный подход к рассмотрению вопросов, связанных с анализом объектов окружающей среды (воздуха, вод и почв) – от стадии отбора пробы до обработки результатов анализа. Авторы стремились показать разнообразие и взаимосвязь используемых способов пробоотбора, пробоподготовки и инструментальных методов анализа. С привлечением разнообразных источников – монографий, научных статей, нормативных документов – рассмотрены теоретические основы и принципы выбора того или иного подхода в зависимости от характера анализируемого объекта и природы определяемых компонентов.

Первый раздел пособия посвящен особенностям различных объектов окружающей среды: воздуха, воды, почвы. В нем описываются состав рассматриваемых объектов, источники их загрязнения, классификации типичных загрязнителей. Подробно охарактеризованы способы и приемы отбора проб загрязненного воздуха, воды или почвы в зависимости как от типа загрязнителя, так и от особенностей анализируемого объекта. Рассмотрены методы консервации проб почвы и воды. Особое внимание уделено методам пробоподготовки, используемым при определении загрязнителей в составе объектов окружающей среды.

Во втором разделе пособия рассматриваются инструментальные методы анализа объектов окружающей среды: хроматографические, оптические и электрохимические. Рассмотрены классификации методов, их преимущества и недостатки, а также особенности и возможности применительно к определению различного рода загрязнителей в составе воздуха, воды и почв.

Авторы с благодарностью примут любые пожелания и замечания, направленные на улучшение содержания данного учебно-методического пособия.

ВВЕДЕНИЕ

Воздух является неотъемлемой частью жизни и определяет существование всего живого на земле. При дыхании мы наполняем свои легкие воздухом, он окружает нас со всех сторон, все пространство занято им, он везде.

В настоящее время проблема качества атмосферы достигла большой популярности и повышенного внимания всех, и это справедливо. Результаты многочисленных исследований дали понять, что состав загрязнителей очень разнообразен, а их концентрации находятся далеко за пределами допустимых норм. И, что самое главное, данная ситуация характерна как для открытых территорий и площадок, так и для закрытых помещений, в которых каждый из нас проводит большую часть своего времени.

Качество атмосферного воздуха больших городов определяется деятельностью многочисленных производственно-промышленных предприятий, объектов теплоэнергетики и, конечно, автотранспортом, на долю которого приходится порядка 80 % вредных выбросов. В свете сложившейся экологической ситуации, наблюдаемой в наши дни, только исследования, направленные на определение количественной и качественной характеристики загрязнения атмосферы, позволяют нам своевременно получать информацию о ее состоянии, принимать решения, организовывать мероприятия по минимизации негативного воздействия и, в конце концов, дают предметные ответы на все интересующие нас вопросы.

В процессе анализа воздуха, помимо выявления веществ, характерных как для транспортного комплекса (оксид углерода (II), оксид азота (II), оксид азота (IV), углеводороды), так и для промышленной сферы (сульфаты, сероводород, фтористый водород, хлор, хлористый водород, цианистый водород, ртуть, углеводороды бензиновой фракции, тяжелые металлы), определяется экологическое состояние объекта исследования, уровень его безопасности и экологического благополучия.

Но экспертиза воздуха позволяет констатировать тот факт, что загрязненная атмосфера – это лишь часть той среды, в которой мы пребываем ежедневно. Воздушная среда закрытых помещений не менее опасна. Она формируется за счет загрязнителей, попадающих с воздушной массой из-за окна и выделяющихся от внутренних источников.

Анализ воздуха в квартире, доме, офисе подтверждает существование данного фактора загрязнения. Число токсичных веществ, присутствующих в воздушной среде жилых и общественных помещений, колеблется от 45 до 80. Среди них такие, как фенол и формальдегид, аммиак и стирол, толуол, ксилол, ртуть, табачный дым и многие другие. К основным внутренним источникам-загрязнителям относятся предметы интерьера, мебель, напольные и потолочные покрытия, строительные и отделочные материалы.

Экспертиза воздуха закрытого помещения (квартиры, офиса, дома) проводится с целью выявления повышенной концентрации вредных веществ, определения степени негативного влияния и выбора оптимально-соответствующей системы очистки.

Свежий воздух, свободный от опасных веществ и патогенных микроорганизмов, делает наш организм здоровее и укрепляет иммунитет. Но, к сожалению, жизнь в мегаполисах и здоровая экология – понятия малосовместимые. Именно поэтому сегодня, как никогда, актуально такое исследование, как анализ воздуха на наличие вредных веществ.

Воды различного происхождения также являются важными объектами окружающей среды. По мнению академика В. И. Вернадского, действительно природными (девственными) были только древние земные воды, существовавшие примерно 100 тыс. лет назад. В последние же 10–20 тыс. лет все сильнее проявлялось геохимическое воздействие человека на природу, особенно начиная с XIX в., когда интенсифицировалась хозяйственная деятельность человека. В результате во всей биосфере изменяются и исчезают старые виды природных вод и создаются новые «культурные» воды. Изменяется и характер загрязнения природных вод. Все большее значение приобретают такие загрязняющие вещества,

как нефтепродукты, тяжелые металлы, биогенные вещества, сложные органические соединения (детергенты, пестициды и др.).

На химический состав «культурных» вод наибольшее влияние оказывает сброс в водные объекты сточных вод коммунального хозяйства, промышленных предприятий, а также сельского хозяйства. На современном этапе сельское хозяйство является одним из наиболее крупных загрязнителей гидросферы в связи с выносом в природные воды не только биогенных веществ, но и большого количества токсичных веществ, и прежде всего пестицидов.

Загрязнение биосферы оказывает все большее влияние на процессы формирования водных экологических систем.

Почва – поверхностный слой литосферы Земли, обладающий плодородием и представляющий собой полифункциональную гетерогенную открытую четырехфазную (твердая, жидкая, газообразная фазы и живые организмы) структурную систему, образовавшуюся в результате выветривания горных пород и жизнедеятельности организмов.

Анализ почвы – совокупность операций, выполняемых с целью определения состава, физико-механических, физико-химических, химических, агрохимических и биологических свойств почвы.

Химическим анализом устанавливают химический состав и свойства почвы. Основные разделы его: валовой, или элементный, анализ позволяет выяснить общее содержание в почве C, N, Si, Al, Fe, Ca, Mg, P, S, K, Na, Mn, Ti и других элементов; анализ водной вытяжки (основа исследования засоленных почв) дает представление о содержании в почве водорастворимых веществ (сульфатов, хлоридов и карбонатов кальция, магния, натрия и др.); позволяет определить поглотительную способность почвы; выявить обеспеченность почв питательными веществами; установить количество легкорастворимых (подвижных), усваиваемых растениями соединений азота, фосфора, калия и др.; по данным анализа определяют потребность полей в удобрениях. Большое внимание уделяют также изучению фракционного состава органических веществ почвы, форм соединений основных почвенных компонентов, в том числе микроэлементов.

ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА

ВОЗДУХ

Источники загрязнения атмосферы

Источники загрязнения атмосферы можно классифицировать как по мощности выброса, так и по высоте, а также по температуре отходящих газов. Мощными источникам загрязнения являются металлургические и химические предприятия, крупные тепловые электростанции (ТЭЦ), предприятия строительной индустрии и другие подобные производства. Мелкие источники загрязнения отличаются своей большой распространенностью. Это небольшие котельные, трубы печного отопления, предприятия пищевой промышленности и т. п. За счет большого количества такие источники могут значительно загрязнять воздух. С точки зрения высоты выбросов выделяют низкие источники, в которых выброс осуществляется ниже 50 м, а также высокие, производящие выбросы выше 50 м. Источники, выбрасывающие газозоудшную смесь с температурой выше 50 °С, называют нагретыми; при более низкой температуре выбросы считаются холодными.

Наиболее распространенными вредными примесями, попадающими в атмосферу из различных источников, являются оксид серы (IV), пыль, оксид углерода (II), оксиды азота (II, IV). Большой вред экологическому состоянию воздушной среды наносят ТЭЦ. Тепловые электростанции выбрасывают большие количества соединений серы. При сжигании топлива в атмосферу поступает много оксида углерода (II), оксидов азота и несгоревшие твердые вещества в виде золы и сажи. Хлориды натрия и магния, оксиды железа, соединения ванадия, никеля и кальция, ртуть и ряд других веществ могут попадать в воздушные массы в меньших количествах. Ассортимент попадающих в воздушные массы загрязнений в значительной степени зависит от состава применяемого топлива. ТЭЦ, потребляющая в сутки 5 тыс. т угля, выбрасывает в воздух за год

около 21 т соединений свинца. Для урбанизированных районов Европы и Северной Америки концентрация свинца в атмосфере составляет 120–2700 нг/м³.

При сжигании газообразного топлива в основном выбрасываются оксиды азота. Если топливо сгорает при недостатке воздуха или при охлаждении пламени горелки, происходит выброс углеводородов в атмосферу. При этом могут выделяться и ароматические углеводороды, большая часть которых относится к канцерогенным веществам.

Существенным источником загрязнения атмосферного воздуха являются различные виды транспорта: автомобильный, железнодорожный, морской, речной и авиационный. Выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания могут содержать оксид углерода (II), оксиды азота, углеводороды (в том числе канцерогенные), альдегиды и другие вещества. Бензиновые двигатели, особенно работающие на этилированном бензине, выделяют в атмосферу соединения свинца, хлора, брома, фосфора, дизельные двигатели – значительное количество сажи. Авиационные двигатели выбрасывают в атмосферу оксид углерода (II), оксиды азота, альдегиды, углеводороды, оксиды серы и сажу.

Предприятия черной металлургии являются потенциальными источниками большого количества вредных веществ. В выбросах предприятий этой отрасли содержится пыль, оксид серы (IV), оксид углерода (II), оксиды азота, сероводород, фенол, сероуглерод, бенз(а)пирен и другие вредные вещества. Наибольшее количество оксида серы (IV) содержится в выбросах энергетических установок и предприятий по производству чугуна. Источником попадания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в воздушные массы является коксохимическое производство, обычно сопровождающее крупные предприятия черной металлургии.

Предприятия цветной металлургии являются источниками попадания в атмосферу оксида серы (IV), оксида углерода (II) и пыли, оксидов различных металлов (особенно свинца, меди, никеля). Производство алюминия электролизным методом сопровождается выбросами в атмосферу фтороводорода и его производных и оксида углерода (II).

Предприятия химической промышленности (в зависимости от своего профиля) могут давать в атмосферу выбросы различных вредных веществ, главным образом в виде газов. При производстве серной кислоты с отходящими газами выбрасываются в атмосферу соединения серы, оксиды азота, соединения мышьяка и токсичная пыль; при производстве азотной кислоты – оксиды азота, аммиак и угарный газ; при производстве хлора – хлор и хлороводородная кислота; при производстве суперфосфата – фтористоводородная и кремнийфтористоводородная кислота; при производстве целлюлозы и бумаги – оксид серы (IV), дисульфид, сероводород, сероуглерод, хлор, формальдегид и меркаптаны; при производстве искусственного волокна – сероводород и сероуглерод.

Нефтяная промышленность, занимающая все большее место в структуре промышленного производства России, тоже вносит свой вклад в возможное загрязнение атмосферного воздуха. Такими загрязнителями могут быть в том числе оксиды серы и азота, оксид углерода (II), углеводороды, сероводород, меркаптаны и несгоревшие твердые частицы, содержащие бенз(а)пирен. Производство цемента приводит к выбросам пыли и оксида серы (IV).

Факторы, влияющие на загрязнение атмосферного воздуха

При постоянных параметрах выбросов уровень загрязнения атмосферы существенно зависит от климатических условий той местности, в которой расположены те или иные производства. Определяющими факторами могут быть: направления переноса и условия распространения примесей в атмосфере, интенсивность солнечной радиации. Последний фактор определяет возможные фотохимические превращения примесей и возникновение вторичных продуктов загрязнения воздуха. Характерное для данной местности количество и продолжительность атмосферных осадков, приводящих к вымыванию примесей из атмосферы, также следует учитывать, прогнозируя возможный уровень загрязнений при строительстве промышленных объектов.

Влияние метеорологических условий проявляется по-разному для холодных и нагретых выбросов, играет роль также высота труб. Вблизи источника выбросов концентрация загрязняющих веществ

мала. С увеличением расстояния от трубы она возрастает и в некоторой точке достигает максимума. Расположение максимума и вид зависимости концентрации от расстояния определяются мощностью выброса, высотой трубы, температурой и скоростью выбрасываемых газов, а также метеорологическими условиями. Чем выше расположен источник выбросов, тем сильнее вещество рассеется в атмосфере до того, как достигнет подстилающей поверхности. Максимальная концентрация примесей обычно достигается на расстоянии от 10 до 40 высот труб.

Рассеивающая способность атмосферы зависит от вертикального градиента температуры и скорости ветра. Эти параметры могут быть разными в зависимости от времени года и времени суток. Чаще всего неустойчивое состояние атмосферы отмечается летом в дневное время. При этих условиях у поверхности Земли наблюдаются высокие концентрации примесей, которые со временем могут сильно изменяться. Иногда в нижних слоях воздуха наблюдается инверсия температуры – температура воздуха увеличивается с увеличением расстояния от земли. В таком случае рассеивание загрязняющих веществ в воздухе ослабевает.

Высокая скорость ветра способствует переносу и рассеиванию примесей, так как при этом увеличивается интенсивность перемешивания воздушных слоев. При слабом ветре в районе высоких источников выброса концентрации веществ в приземном слое воздуха становятся меньше из-за подъема факела и переноса примеси вверх. При нагретых выбросах примеси могут подниматься на значительную высоту. При сильном ветре начальный подъем примеси уменьшается, но происходит существенное возрастание скорости переноса примеси на большие расстояния. Максимальные концентрации примеси обычно наблюдаются при некоторой скорости ветра, которая называется опасной. Для мощных источников выброса с большим перегревом дымовых газов относительно окружающего воздуха, например для тепловых электростанций, опасная скорость ветра составляет 5–7 м/с. Для источников с достаточно малым объемом выбросов и небольшой температурой газов, например для предприятий химической промышленности, она близка к 1–2 м/с.

Под воздействием солнечной радиации в атмосфере происходят фотохимические реакции. В результате этого могут сформироваться в достаточных количествах различные продукты, обладающие большей токсичностью, чем вещества, поступившие в атмосферу с первичными выбросами. Например, фотохимические реакции в атмосфере приводят к окислению SO_2 до сульфатов, находящихся в форме аэрозолей. Фотохимический эффект в ясные солнечные дни приводит к формированию фотохимического смога в загрязненном воздухе.

Возникновение тумана может привести к значительному увеличению содержания примесей в воздухе. С туманами связаны смоги, которые стабилизируют и в течение продолжительного времени удерживают высокие концентрации вредных примесей.

На распространение примеси влияют также упорядоченные вертикальные движения, обусловленные неоднородностью рельефа данной местности. Потоки воздуха (вместе с примесями) распространяются неодинаково на наветренных и подветренных склонах холмистой местности. Поэтому концентрация примесей в некоторых формах рельефа, например в котловинах, может быть выше, чем на высоких участках местности, за счет застаивания воздуха в этих местах.

Наблюдения показывают, что влияние метеорологических условий на уровни загрязнения воздуха весьма велико. Для составления правильных прогнозов состояния воздушного бассейна, эффективности мероприятий по охране атмосферы требуется надежная информация за длительный период о климатических условиях распространения примесей. Использование только сведений о сокращении выбросов соответствующими предприятиями явно недостаточно.

Подготовка пробы загрязненного воздуха к анализу

Подготовка пробы воздуха является сложным процессом и состоит из следующих операций:

1) отбора пробы загрязненного воздуха (включающего, как правило, одновременное концентрирование микропримесей);

2) транспортировки пробы в лабораторию (если анализ не проводят непосредственно на месте отбора);

3) хранения пробы;

4) подготовки пробы к анализу (извлечения примесей из ловушки, повторного концентрирования, дериватизации и др.).

Отбор пробы является важнейшей стадией аналитического цикла. Результаты самого точного и тщательно выполненного анализа теряют смысл в случае неправильного отбора пробы и подготовки ее к анализу. Поэтому при разработке методов контроля этому этапу уделяют большое внимание.

Число используемых человечеством химических веществ превышает 120 тыс. (токсичность около 70 % неизвестна), тогда как номенклатура нормируемых показателей включает в себя лишь 1,3 тыс. наименований для питьевой воды, около 2 тыс. в воздухе населенных мест и около 3 тыс. в воздухе рабочей зоны.

В организме каждого из нас содержится приблизительно 500 химических веществ – потенциальных ядов, отсутствовавших в начале XX в.

В городском воздухе, воздухе населенных мест, воздухе рабочей зоны промышленных предприятий, жилых и административных зданий может содержаться до нескольких сотен токсичных химических соединений различных классов – от органических и неорганических газов и летучих органических соединений (ЛОС) до высокомолекулярных органических веществ, твердых частиц и аэрозолей.

По этой причине универсального способа пробоотбора, позволяющего одновременно улавливать из загрязненного воздуха все вредные вещества, значительно отличающиеся по своим свойствам (температуре кипения, молекулярной массе, сорбционными свойствами) или находящиеся в различных агрегатных состояниях, не существует.

В табл. 1 приведена сравнительная характеристика различных методов извлечения (улавливания) токсичных химических соединений из воздуха.

Характеристика методов пробоотбора

Метод отбора	Достоинства	Недостатки	Применение
Контейнеры	Простота	Сорбция микропримесей на стенках, химическое взаимодействие с материалом контейнера	Анализ газов и легколетучих веществ
Абсорбция	Широкий спектр анализируемых соединений	Разбавление пробы, увеличение погрешности определения в результате испарения растворителя	Анализ широкого спектра загрязнений (за исключением твердых частиц и аэрозолей)
Криогенное улавливание	Высокая эффективность извлечения газов и легких примесей	Конденсация влаги. Образование аэрозоля	Анализ газов и ЛЮС
Адсорбция	Очень высокая степень извлечения примесей, получение представительной пробы	Трудность десорбции. Возможность артефактов (в случае термодесорбции)	Определение любых веществ, кроме твердых частиц и аэрозолей
Хемосорбция	Селективное улавливание примесей, повышение надежности идентификации целевых компонентов	Возможность протекания побочных реакций, трудности извлечения анализа из ловушки	Надежная идентификация приоритетных загрязнений

О к о н ч а н и е т а б л . 1

Метод отбора	Достоинства	Недостатки	Применение
Пассивные дозиметры	Не требуют аспирационных устройств, миниатюрны, просты и удобны в работе	Ограниченный круг анализируемых соединений	Мониторинг загрязнений воздуха рабочей зоны
Фильтрование	Улавливание твердых частиц и аэрозолей	Не задерживаются газы и пары	Анализ аэрозолей и ЛОС, адсорбированных на твердых частицах
Сочетание фильтра и адсорбента	Представительная проба. Высокая степень извлечения	Трудности десорбции	Анализ сложных проб, содержащих ЛОС и твердые частицы

Выбор метода пробоотбора производят, учитывая сложность состава и количество компонентов в смесях загрязняющих веществ, а также уровень их концентраций (табл. 2). Большое значение имеет природа объекта анализа (атмосфера, воздух рабочей зоны, выбросы промышленных предприятий и т. п.) и его характеристики.

Атмосферный воздух

Загрязненный воздух представляет собой нестационарную, негомогенную, многофазную и многокомпонентную систему. Все эти факторы следует учитывать при выборе конкретного способа пробоотбора, для того чтобы добиться соответствия состава пробы и состава анализируемой воздушной среды. Поступление вредных веществ в воздух может происходить как с дискретной периодичностью, так и монотонно в зависимости от метеорологических и топографических условий (направление и скорость ветра, атмосферное давление, температурные инверсии, влажность воздуха, рельеф местности, расстояние до источника загрязнения и т. д.), поэтому воздушную среду следует рассматривать как очень подвижную систему.

Например, попадая в атмосферу, воздух из дымовой трубы, загрязнители тотчас разбавляются внешним воздухом. При этом газы растворяются, жидкости конденсируются, а твердые частицы суспендируются в воздухе. Как уже упоминалось, при солнечном освещении с попавшими в воздух загрязнителями могут происходить различные фотохимические превращения, приводящие к образованию более токсичных веществ. Это явление называют трансмиссией.

Для наблюдений за уровнем загрязнения атмосферы в городах и населенных пунктах устанавливают посты наблюдений трех категорий: стационарные, маршрутные, передвижные (подфакельные). Для обеспечения непрерывной регистрации содержания загрязняющих веществ или регулярного отбора проб воздуха для последующего анализа в городах формируются системы стационарных постов наблюдения. Маршрутный пост предназначен для регулярного отбора проб воздуха, когда невозможно или нецелесообразно устанавливать стационарный пост. С целью выявления зоны влияния конкретного источника промышленных выбросов используется

Концентрация загрязнителей атмосферы

Токсичные примеси	Источники эмиссии	Концентрация в городах, мг/м ³	Концентрация в сельских районах, мг/м ³
Оксид углерода (II)	Автомобильные выхлопы	5,0	0,1
Оксид серы (IV)	Сжигание нефти	0,2	0,002
Оксид азота (II)	Горение (окисление)	0,2	0,002
Оксид азота (IV)	То же	0,1	0,001
Озон	Атмосферные фотохимические реакции	0,3	0,1
Метан	Природный газ, процессы гниения	3,0	1,4
Этилен	Автомобильные выхлопы	0,05	0,001
Ацетилен	То же	0,07	0,001
Пероксиацетилнитрат (ПАН)	Атмосферное фотоокисление олефинов	0,03	0,001
Олефины C ₃ -C ₈	Автомобильные выхлопы	0,02	0,001
Сумма углеводородов (кроме метана)	То же	2,0	0,005
Аммиак	Гниение	0,01	0,01
Сероводород	То же	0,004	0,002
Формальдегид	Неполное сгорание	0,05	0,001

передвижной (подфакельный) пост, который предназначен для отбора проб под дымовым (газовым) факелом. Дополнением к вышеперечисленным методам с использованием постов наблюдения являются также косвенные методы, например отбор проб атмосферных осадков, определение концентрации вредных примесей в снеге, почве и растительности.

Номенклатура контролируемых показателей для измерения на стационарных, маршрутных постах и при подфакельных наблюдениях устанавливается на основе сведений о составе и характере выбросов от источника загрязнения в городе и метеорологических условий рассеивания примесей. Определяются вещества, которые могут выбрасываться предприятиями населенного пункта, и оценивается возможность превышения предельно допустимой концентрации (ПДК) этих веществ. В результате составляется список приоритетных веществ, подлежащих контролю в первую очередь. Обычно на опорных стационарных постах организуются наблюдения за содержанием основных загрязняющих веществ: пыли, оксида серы (IV), оксида углерода (II), оксидов азота, а также за специфическими веществами, которые характерны для промышленных выбросов близлежащих предприятий. На стационарных постах должен быть организован также контроль за загрязнениями, поступающими в атмосферу при работе городского транспорта, в том числе за содержанием приоритетных органических загрязнителей: полиароматических углеводородов, хлорированных бифенилов, диоксинов и других стойких органических загрязнителей (СОЗ).

При определении приземного содержания веществ в атмосфере отбор проб и измерения проводятся на высоте 1,5–3,5 м от поверхности земли.

Особенности пробоотбора воздуха рабочей зоны

Для различных типов производств степень загрязнения воздуха производственных помещений может сильно отличаться. Среди определяющих степень загрязнения факторов обычно выделяют особенности технологического процесса, оборудования и планировки помещения, системы вентиляции и свойств используемого сырья. Качественный состав воздуха рабочей зоны может быть

очень сложен. Особенно часто это встречается при высокотемпературных процессах переработки полимеров и при использовании большинства технологий нефтехимического синтеза. Однако при этом количества токсичных химических соединений, попадающих в зону дыхания работающих на производстве, примерно на порядок превосходят концентрации загрязнителей атмосферы (см. табл. 2). Все эти факторы должны учитываться при выборе способа пробоотбора и его организации. В качестве пробоотборного устройства обычно используется набор нескольких сорбентов или фильтров, улавливающий загрязнения воздуха, присутствующие в нескольких агрегатных состояниях: пары, аэрозоли и твердые частицы. Это устройство должно само не давать фона и иметь достаточно большую сорбционную емкость, чтобы не было «проскока».

Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны предприятий народного хозяйства изложены в ГОСТ 12.1.005-88 [1]. Стандарт устанавливает общие санитарно-гигиенические требования к показателям микроклимата и допустимому содержанию вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Концентрация вредных примесей в воздухе рабочей зоны должна систематически контролироваться, чтобы не допустить превышения предельно допустимых концентраций – максимально разовых рабочей зоны ($\text{ПДК}_{\text{мр.рз}}$) и среднесменных рабочей зоны ($\text{ПДК}_{\text{сс.рз}}$).

Отбор проб воздуха рабочей зоны следует проводить на местах постоянного и временного пребывания работающих. При этом следует учитывать особенности технологического процесса (непрерывный, периодический), температурного режима, количества выделяющихся химических веществ; физико-химических свойств контролируемых веществ, их агрегатного состояния в воздухе, летучести, давления паров и возможности их превращения (окисление, гидролиз, деструкция и др.); температуры и влажности окружающей среды; класса опасности и биологического действия химического соединения.

Контроль за соблюдением $\text{ПДК}_{\text{мр.рз}}$ и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) осуществляют при непрерывном или последовательном отборе в течение 15 мин. в любой точке

рабочей зоны при условии достижения предела обнаружения определяемого вещества. В том случае, если предел обнаружения метода анализа дает возможность в течение 15 мин. отобрать не одну, а несколько проб воздуха, то нужно определить среднее значение из результатов отобранных проб за указанный период времени. Если данным методом невозможно обнаружить вещество на уровне $0,5 \text{ ПДК}_{\text{мр}}$ за 15 мин., допускается увеличение продолжительности отбора проб до 30 мин.

Если стадия технологического процесса настолько коротка, что нельзя отобрать в одну пробу необходимое для анализа количество вещества, то отбор проб в эту же концентрационную трубку (фильтр) или поглотительный прибор необходимо продолжить при повторении операции.

Если стадии технологического процесса длительны, то отбор проб необходимо проводить с учетом начала, середины и конца процесса, а также с учетом продолжительности выделения наибольшего количества токсичных веществ.

Для веществ, которые имеют соответствующий норматив – $\text{ПДК}_{\text{сс,рз}}$ – предусмотрен контроль за соблюдением среднесменных концентраций. Для характеристики уровня среднесменных концентраций, воздействующих на рабочих одной профессиональной группы, необходимо провести обследование не менее пяти человеко-смен. Непрерывный или последовательный отбор проб воздуха проводят в течение всей смены или не менее 75 % ее продолжительности.

Микропримеси вредных веществ в воздухе могут находиться в виде газов (аммиак, дивинил, озон и др.), паров – преимущественно вещества, представляющие собой жидкости с температурой кипения до 230–250 °С (ароматические хлорированные и алифатические углеводороды, низшие ациклические спирты, кислоты и др.), а также некоторые твердые вещества, обладающие высокой летучестью (йод, нафталин, фенол). Иногда вещества могут находиться в воздухе одновременно в виде паров и аэрозолей. Это преимущественно жидкости с высокой температурой кипения (дибутилфталат, диметилтерефталат, капролактан и др.). Попадая в воздух, их пары конденсируются с образованием аэрозоля конденсации.

Поэтому выбор способа отбора обычно определяется природой анализируемых веществ, наличием сопутствующих примесей и другими факторами.

В связи с этим обычно применяются для отбора проб воздуха одновременно сорбенты (для газообразной фазы) и фильтры (для аэрозольной составляющей).

Отбор проб воздуха может осуществляться в двух режимах: непрерывном и разовом. В первом случае отбор проб воздуха может проводиться без перерывов в ходе всей операции (непрерывный режим) или в течение определенного времени (разовый режим). Точечным пробоотбором называют отбор проб в течение короткого промежутка времени.

Для большинства вредных веществ установлена длительность отбора проб 20–30 мин. Однако согласно имеющимся наблюдениям концентрация вредного вещества при такой экспозиции получается усредненной и в 3 раза ниже действительной максимальной, соответствующей отбору пробы воздуха в течение 2–5 мин. Из этого следует, что есть смысл практиковать и более быстрый отбор проб.

При анализе атмосферного воздуха стремятся отобрать как можно больший объем пробы для накопления микропримесей в количестве, достаточном для последующего точного анализа. А при анализе производственной воздушной среды больший интерес представляет отбор малых объемов воздуха. В производственных помещениях отбор следует проводить как на рабочих местах, так и по периферии помещения с учетом технологических операций, при которых возможно наибольшее выделение в воздух рабочей зоны вредных веществ. Особое внимание следует уделить отбору проб около аппаратуры и агрегатов в период наиболее активных химических и термических процессов, на участках транспортировки, размола и сушки сыпучих пылящих материалов, в местах отбора технологических проб и т. п. На периодичность отбора проб влияют такие факторы, как характер технологического процесса и биологического действия производственной среды, уровень загрязнения, время пребывания обслуживающего персонала

на рабочем месте и т. д. При этом в зависимости от класса опасности загрязнителя отбор проводят не реже одного раза в 10, 30 или 90 дней.

Для отбора проб воздуха в основном используют два метода: аспирационный и вакуумный. Первый основан на просасывании известного объема воздуха через поглотительную среду (фильтр, сорбент или жидкую поглотительную среду). Его применяют в основном для определения в воздухе очень малых концентраций токсичного вещества и при оценке длительных стадий технологического процесса. Аспирацию осуществляют с применением систем автоматических приборов.

Вакуумный способ используют в тех случаях, когда метод анализа токсичного вещества позволяет ограничиться небольшим объемом воздуха (например, при непродолжительных технологических процессах). При этом происходит быстрое заполнение сосудов различной емкости (газовых пипеток, шприцов) пробой воздуха.

Далее рассмотрим подробнее различные способы отбора проб воздуха.

Отбор проб воздуха в контейнеры

Этот способ пробоотбора используют исключительно в случае анализа газов и летучих при нормальной температуре веществ. При таком способе пробоотбора обогащения пробы не происходит, поэтому чаще всего для определения применяют метод газовой хроматографии (ГХ), который является более чувствительным по сравнению со спектральными методами анализа.

Контейнеры представляют собой различной формы сосуды из стекла, нержавеющей стали или полимерных материалов. Анализируемый воздух пропускают через контейнер с небольшой скоростью ($0,1-0,4 \text{ дм}^3/\text{мин}$), впускают воздух в предварительно вакуумированный сосуд или заполняют контейнер с помощью ниппельного устройства, при этом кратность обмена воздуха должна быть не ниже 6–10. Таким образом добиваются «промывания» контейнера – удаления следов предыдущей пробы при неоднократном использовании сосуда, а также для пассивирования (кондиционирования) его стенок анализируемыми газами или ЛОС.

К основным преимуществам данного способа пробоотбора относятся:

1. Простота.
2. Отсутствие потерь веществ, связанных с концентрированием, десорбцией и другими операциями, характерными для пробоподготовки.
3. Возможность прямого газохроматографического определения загрязняющих веществ с небольшой погрешностью (8–12 %).

К недостаткам контейнерного способа пробоотбора следует отнести следующие:

1. Узкий круг определяемых веществ: газы и низкокипящие ЛОС.
2. Предел обнаружения определяемых аналитов ограничен чувствительностью применяемого детектора.
3. Невозможность получения представительной пробы при наличии в воздухе труднолетучих соединений.
4. Существование источников возникновения отклонений состава отобранной пробы от состава анализируемого воздуха как в качественном, так и в количественном отношении.

К ним относятся следующие процессы: сорбция определяемых соединений на стенках контейнера; потери части вещества из-за негерметичности контейнера и проницаемости полимерной пленки; химические реакции компонентов пробы между собой и с материалом контейнера в присутствии влаги, света, кислорода воздуха.

Пробоотбор в контейнеры рекомендуется для анализа воздуха с высокими содержаниями газов и летучих веществ. Хорошие результаты можно получить также в тех случаях, когда для конечного определения примесей применяется метод, обладающий высокой чувствительностью.

Контейнеры представляют собой сосуды (пипетки, бутылки, мешки, шприцы, камеры и т. д.) из различных материалов:

1. Стекланные пипетки вместимостью от 50 см³ до 2 дм³ используют для улавливания и транспортировки газообразных проб с последующим извлечением аликвотной части пробы газовым шприцем для анализа. Для заполнения их продувают анализируемым

воздухом или вакуумируют. Пипетки оснащены двумя высоковакуумными стеклянными кранами с тефлоновыми пробками и клапаном (муфтой) с тефлоновой (чаще) прокладкой для отбора пробы в лаборатории шприцем (рис. 1).

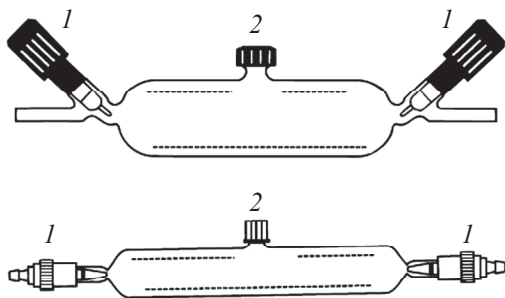


Рис. 1. Стеклянные пробоотборные сосуды (пипетки), выпускаемые различными фирмами:

1 – вакуумные краны; 2 – клапан с тефлоновой прокладкой для отбора пробы воздуха шприцем

Стеклянные контейнеры являются менее инертными, чем полимерные материалы, по отношению к химическим соединениям различных классов. По этой причине перед отбором пробы стеклянные сосуды деактивируют (пассивируют) анализируемым воздухом или разбавленной газовой смесью, содержащей контролируемые компоненты.

2. Мешки из полимерных пленок. Они непроницаемы для большинства газов и могут использоваться повторно. При хранении газообразной пробы в этих мешках потери контролируемых компонентов минимальны. После использования и продувки таких мешков чистым инертным газом практически не остается следов предыдущей пробы. Эти мешки прочны, эластичны и быстро восстанавливают первоначальную форму. Их можно использовать и для отбора водных проб. Однако в России такие контейнеры серийно не выпускаются. Наиболее популярными контейнерами этого типа являются мешки из пленки Тедлар (поливинилфторидной пленки толщиной 2 мм) вместимостью от 1 до 100 дм³. Изготавливаются также мешки

из ПВХ-пленки; они имеют относительно низкую стоимость. Многослойные пленки, состоящие из полиэтилена, полиамида, алюминиевой фольги, поливинилиденхлорида и полиэфира, выгодно отличаются светонепроницаемостью, прочностью, упругостью, гибкостью и инертностью по отношению к большинству химических соединений. Мешки из этой пленки имеют вместимость от 2 до 170 дм³ и могут использоваться повторно. Для отбора проб воздуха можно использовать обычный мешок из полиэтилена вместимостью от 20 до 40 дм³. Этот вариант является наиболее дешевым, простым и удобным. Перед пробоотбором этот мешок сначала 5–6 раз «промывают» анализируемым воздухом. Для этого мешок берут за края обеими руками и несколько раз подряд быстрыми движениями сверху вниз заполняют его воздухом и тут же выпускают воздух, сжимая мешок. После 5–6-кратного повторения процедуры мешок заполняют воздухом и завязывают горловину мешка бечевкой. После транспортировки в лабораторию присутствующие в воздухе загрязнители можно сконцентрировать путем прокачивания пробы через ловушку с сорбентом.

Все мешки из полимерной пленки заполняют анализируемым воздухом через специальное устройство (муфта, клапан) ниппельного типа, а отбор аликвотной части пробы на анализ производится шприцем путем прокалывания полимерной прокладки (из тефлона или силикона). После отбора пробы из контейнера возможно последующее концентрирование содержащихся там загрязнителей.

3. Нержавеющая сталь.

Сразу после отбора проб поглотительные приборы закрывают заглушками; особенно тщательно необходимо закрывать приборы с пробами на оксиды азота и аммиак. Пробы на оксид серы (IV), сероуглерод и сероводород нужно предохранять от попадания света как при отборе проб, так и при хранении. При температуре воздуха выше 25 °С пробы на сероуглерод и оксид серы (IV) сразу же помещают в холодильник или в широкогорлый термос со льдом.

Абсорбция

Пробоотбор производят в жидкие поглотительные среды (вода, кислоты, спирты, органические растворители). В процессе пробо-

отбора целевое вещество растворяется или химически связывается поглотительной средой.

К основным преимуществам абсорбции относятся:

1. Упрощение подготовки пробы к анализу, который обычно проводят в жидкой фазе.
2. Возможность одновременного концентрирования примесей в широком диапазоне анализируемых концентраций (кроме аэрозолей и твердых частиц).
3. Если правильно выбрать растворитель, то возможно добиться селективности извлечения примесей.

К недостаткам абсорбции относятся:

1. Невозможность получения представительной пробы при наличии в воздухе аэрозолей и твердых частиц.
2. Невысокая степень обогащения пробы при анализе микропримесей, что связано с достаточно высоким разбавлением пробы: при анализе используют не менее 5–10 см³ поглотительного раствора, а анализируют лишь несколько микролитров.

Тем не менее этот способ пробоотбора воздуха используется наиболее часто.

Типы абсорберов

Отбор проб в растворы осуществляют пропусканием загрязненного воздуха через поглотительную склянку (абсорбер), содержащую несколько миллилитров растворителя, природа которого определяется составом пробы. Скорость пропускания может меняться в широких пределах – от 0,1 до 100 дм³/мин. Наибольшее распространение получили абсорберы со стеклянными пористыми пластинками, поглотительные сосуды Рыхтера и Зайцева.

В случае физической абсорбции важно, чтобы поверхность соприкосновения фаз была максимальной. В поглотителях с пористой пластинкой (рис. 2, а) этот эффект достигается за счет уменьшения пузырьков воздуха при прохождении его через пористый фильтр, вследствие чего увеличивается контакт воздуха с раствором, а скорость пропускания воздуха может быть повышена до 3 дм³/мин. В пористом стеклянном фильтре не должно быть пор чрезмерно большого диаметра. Абсорберы с пористой пластинкой наиболее

экономичны с точки зрения объема используемой жидкости (чем меньше жидкости, тем выше степень обогащения пробы при прочих равных условиях).

Увеличение поверхности контакта может быть достигнуто также в результате увеличения длины пути прохождения пузырьков воздуха через раствор. Так, в поглотительных сосудах Зайцева (рис. 2, б) высота столба растворителя составляет около 10 см. Однако это уменьшает скорость пропускания воздуха и удлинняет время пробоотбора, предельная скорость просасывания воздуха через такой поглотитель не превышает 0,5–0,6 дм³/мин.

При отборе проб в поглотительные сосуды Рыхтера, в которых используют эффект эжекции (распыления), скорость пропускания воздуха может достигать 100 дм³/мин. Поглотительный прибор Рыхтера представляет собой цилиндр (рис. 2, в, г) с шарообразным расширением в верхней части. Внутри цилиндра помещена трубка, а поглотительный раствор наливают в цилиндр. Воздух, поступающая во внутреннюю трубку со скоростью 2–3 дм³/мин, изменяет линейную скорость, распыляет поглотительную жидкость, вследствие чего происходит увеличение площади контакта жидкости с поглощаемым веществом.

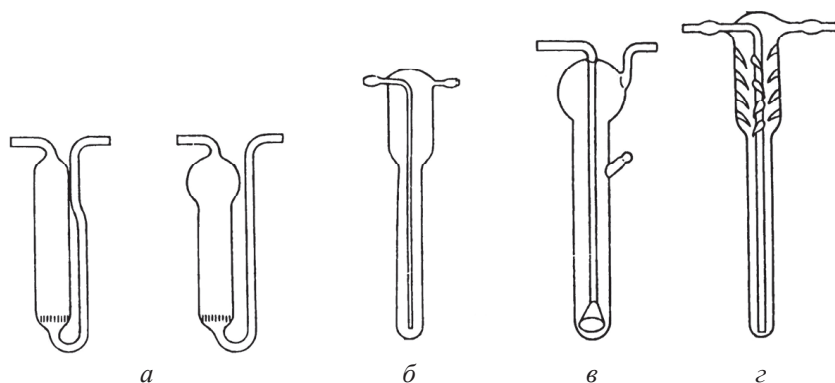


Рис. 2. Поглотительные приборы (абсорберы) из стекла для пробоотбора загрязнений воздуха, выпускаемые в России:
а – поглотитель с пористой пластинкой; б – поглотительный сосуд Зайцева;
в, г – поглотительные сосуды Рыхтера [2, с. 31]

Основным методом, применяемым для определения загрязнителей после их абсорбции в раствор, является спектрофотометрия (концентрирование диоксида азота раствором реактива Грисса, аммиака – реактивом Несслера, фосфина – раствором молибдата аммония и т. д.). Однако применяются и другие методы, например флуориметрия, нефелометрия, хроматография. При этом наиболее эффективным методом определения загрязняющих веществ является газовая хроматография: высокочувствительные детекторы дают возможность обнаруживать в воздухе рабочей зоны и в атмосфере приоритетные загрязнители на уровне миллиардных и триллионных долей.

При дальнейшем анализе загрязняющих веществ хроматографическими методами часто используют дериватизацию – получение соответствующих производных определяемых соединений. Ее особенно удобно проводить при отборе проб воздуха методом абсорбции, так как соответствующие реагенты можно добавлять непосредственно в абсорбционный раствор (преддериватизация) или обрабатывать реагентами уже разделенные хроматографическими методами соединения (постдериватизация) перед их детектированием.

Использование данного приема, во-первых, существенно повышает надежность идентификации целевых компонентов. Во-вторых, в ряде случаев дериватизация не только облегчает анализ, но часто позволяет реализовать саму возможность аналитического определения. Например, иногда бывает необходимо перевести целевые компоненты в удобную для хроматографирования форму, поскольку многие полярные (карбоновые кислоты, альдегиды, амины и др.) и реакционноспособные (галогены, галогеноводороды, оксиды серы и азота и др.) соединения с трудом поддаются прямому хроматографическому анализу.

Криогенное концентрирование

В методе криогенного концентрирования производят пропускание загрязненного воздуха через ловушку с сорбентами или инертным материалом (стекловата, стальные или стеклянные шарики и т. п.). Процесс ведут при температурах существенно более низких, чем температура кипения анализируемых примесей. Воздух

проходит через ловушку не удерживаясь, а примеси концентрируются (конденсируются) в ловушке.

Данный метод используют в основном в ГХ исключительно при анализе газов и низкокипящих соединений. К преимуществам криогенного концентрирования относят:

1. Возможность отбора проб воздуха, содержащих нестабильные и реакционноспособные соединения.

2. Высокую степень обогащения пробы целевыми компонентами (100–1000 раз и более).

Недостатком данного метода является необходимость предварительного удаления влаги, которая, конденсируясь в ловушках, мешает газохроматографическому определению примесей и увеличивает предел их обнаружения.

Поэтому при криогенном концентрировании перед ловушкой помещают осушитель, который подбирают таким образом, чтобы он задерживал влагу из воздуха и не задерживал исследуемое вещество.

Используемые в качестве осушителей вещества часто в той или иной степени реагируют и с анализируемыми примесями, сконцентрированными в ловушке. Поэтому ни одно из них не является идеальным. Чаще всего для осушки используют хлорид кальция, карбонат калия, перхлорат магния, пентаоксид фосфора и молекулярные сита (цеолиты). Последние, как правило, используются для глубокой осушки газа-носителя или анализируемой пробы и позволяют проводить обезвоживание вплоть до содержания воды $3,5 \cdot 10^{-6} \%$. В тех случаях, когда необходима максимальная осушка, прибегают к помощи физических методов удаления влаги (глубокое охлаждение, нагрев под вакуумом, электролитическое разложение воды и т. п.), а также комбинируют их с осушкой химическими поглотителями воды.

В табл. 3 приведены наиболее широко используемые охлаждающие смеси для криогенного улавливания воздуха.

После отбора ловушку сочленяют с газовым хроматографом, нагревают, и примеси загрязнителей потоком газа-носителя вытесняются в хроматографическую колонку. Иногда прием вымораживания примесей используют в сочетании с ИК-спектроскопией

**Охлаждающие смеси
для криогенного улавливания загрязнений воздуха**

Охлаждающая смесь	Температура, °С
Лед – вода	0
Лед – хлорид натрия	–16
Твердая уголекислота – ацетон	–80
Жидкий воздух	–147
Жидкий кислород	–183
Жидкий азот	–185
Фреоны	–70...–120

в режиме пропускания, например, концентрируют микропримеси из воздуха на охлаждаемой жидким азотом пластинке из КВг или NaCl. Затем пластинку помещают в ИК спектрофотометр для определения сконденсированных на пластинке веществ. Особенно эффективен криогенный способ улавливания в сочетании с газовой хроматографией, позволяющей определять приоритетные загрязнители воздуха, в том числе СОЗ, на уровне миллиардных и триллионных долей.

Сорбция вредных микропримесей из воздушных проб

Сорбция (твердофазная экстракция) загрязняющих веществ из воздуха является главным и широко применяемым способом пробоотбора как в России, так и за рубежом. Данный способ пробоотбора выгодно отличается следующими качествами:

1. Универсальностью.
2. Возможностью извлечения из воздуха практически всего спектра загрязняющих веществ (кроме твердых частиц и аэрозолей) – от газов до высококипящих органических соединений. При этом достигается высокий уровень концентрирования микропримесей.
3. Высокой эффективностью извлечения (до 95–100 %).

4. Возможностью осуществления избирательной сорбции одних веществ в присутствии других.

5. Удобством при хранении и транспортировке отобранных проб.

6. Простотой и дешевизной.

В сорбционных трубках плохо задерживаются аэрозоли и твердые частицы. Сорбцию загрязнителей твердыми сорбентами широко применяют для извлечения из воздуха очень низких концентраций разнообразных токсичных веществ для их последующего определения любыми физико-химическими методами анализа. Основной трудностью при сорбционном концентрировании примесей является выбор достаточно эффективного способа десорбции. Значительное влияние на конечный результат анализа оказывает также накопление на сорбентах паров воды и микропримесей оксида углерода (IV).

В качестве сорбентов используют силикагели, молекулярные сита, активные угли, пористые полимерные сорбенты и т. д. К основным требованиям, предъявляемым к сорбентам, относятся:

1. Механическая прочность.

2. Низкое сродство к парам воды.

3. Высокая сорбционная емкость.

4. Возможность легкой десорбции поглощенного вещества.

5. Отсутствие взаимодействия с загрязнителем при хранении пробы.

6. Эффективная сорбция загрязнителей в присутствии других примесей.

Воздух с помощью аспирационного устройства пропускают через трубку с сорбентом. После завершения пробоотбора транспортируют трубку в лабораторию, где сконцентрированные примеси извлекают путем термодесорбции или экстракции и анализируют подходящим физико-химическим методом.

При анализе воздуха промышленных помещений трубку с сорбентом в процессе пробоотбора помещают непосредственно в зоне дыхания работающих и ее выход соединяют с персональным пробоотборным аспиратором, обычно представляющим собой миниатюрный насос, укрепляемый на груди работающего. При этом

за определенный отрезок времени через трубку пропускают известный объем воздуха. Наряду с этими приборами применяют и пассивные пробоотборники, не требующие наличия аспиратора.

Коллекторы (сорбционные устройства), используемые для отбора примесей из воздуха, могут отличаться по материалу, форме и размерам. Применяемые материалы не должны сорбировать извлекаемые вещества (примеси). Чаще всего используют нержавеющую сталь, тефлон, полированный алюминий, стекло пирекс. Не рекомендуются поливинилхлорид, полиуретан и резина. Форма коллектора определяется количеством сорбента и методом десорбции поглощенных веществ. Удобно использовать для отбора паров веществ различной химической природы прямые стеклянные сорбционные трубки различных размеров. Наиболее дешевыми и эффективными пробоотборными устройствами являются трубки с активным углем 5–7 см с внешним диаметром 6 мм и внутренним – 4 мм (рис. 3). При этом две секции с активным углем разделены полиуретановой перегородкой толщиной 2 мм. Такие коллекторы содержат около 100 мг сорбента в передней секции и 50 мг – в задней.

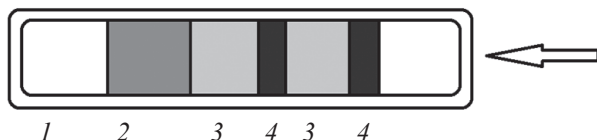


Рис. 3. Концентрационная трубка с активным углем для отбора проб воздуха и селективного поглощения загрязнений:

1 – стеклянная трубка; 2 – тампон из стекловолна; 3 – секции с активным углем; 4 – пробки из пенополиуретана

В зависимости от необходимого значения сорбционной емкости количество сорбента в трубке может быть увеличено. Однако увеличение массы сорбента сказывается на скорости потока воздуха. Для достижения более высоких скоростей потока и снижения сопротивления потоку воздуха обычно используют трубки с большим диаметром.

В зависимости от назначения трубок помимо активного угля используют и другие виды сорбентов или их комбинации. Для концентрирования загрязнителей из воздуха используют три группы твердых адсорбентов, но все они не универсальны (табл. 4). Ниже рассмотрим их особенности.

Активные угли

Данные угли различных марок широко используются для отбора проб воздуха. В зависимости от источника получения выделяют кокосовый, нефтяной и древесный уголь. Все угли являются очень эффективными сорбентами, и их, как правило, используют для улавливания из воздуха паров неполярных органических соединений. На активном угле могут быть сконцентрированы и полярные вещества, но они очень трудно извлекаются из сорбента.

Круг органических соединений, для которых концентрирование в ловушке с активным углем является проверенным методом, очень широк.

В качестве недостатка данного сорбента можно отметить трудность десорбции с его поверхности летучих органических соединений, особенно при термодесорбции. Помимо этого, он хорошо сорбирует влагу, что приводит к снижению его сорбционной емкости.

Углеродсодержащие сорбенты

Представителями углеродсодержащих сорбентов являются графитированные сажи (карботрапы и карбопаки) и углеродные молекулярные сита (карбосивы и карбоксены). Эти материалы свободны от недостатков активных углей. По сравнению с активными углями они имеют меньшую поверхность (5–100 м²/г). По этой причине с их поверхности легче десорбируются сконцентрированные примеси летучих органических соединений, а при термодесорбции разложение анализа минимально. Эти сорбенты в значительной степени гидрофобны, поэтому количество сорбируемой из воздуха влаги минимально.

Термическую графитированную сажу получают обработкой обычной сажи в инертном газе, вакууме или восстановительной атмосфере при 300 °С. Она не содержит на своей поверхности

Сорбенты для концентрирования загрязнителей из воздуха

Тип сорбента	Примеры	Применение	Особенности
Гидрофильные неорганические сорбционные материалы	Силикагели	Сорбция паров полярных органических соединений, кислотсодержащих соединений	Высокая сорбция водяных паров, которые могут вытеснять сорбированные неполярные соединения. Эффективно сорбируют вредные вещества из воздуха (80–100 %)
	Молекулярные сита	Извлекаются вещества, размеры молекул которых меньше или совпадают с диаметром сита	
Гидрофобные неорганические сорбционные материалы	Активные угли с сильно развитой пористой структурой	Избирательно сорбируют углеводороды и их производные, ароматические соединения, слабее – низшие алифатические спирты, карбоновые кислоты, сложные эфиры	Эффективно сорбируют вредные органические вещества из воздуха (на 80–100 %)
Синтетические макропористые органические материалы с высокой степенью гидрофобности – пористые полимеры	Хромосорбы, поропакки, полисорбы, тенакс и т. д.	Хорошо сорбируют углеводороды, ароматические и полиароматические соединения	Имеют небольшую удельную поверхность. Подходят для условий повышенной влажности, когда применение активного угля и силикагеля становится практически невозможным

центров необратимой адсорбции и не удерживает соединения низкой молекулярной массы – метан, оксиды углерода и пары воды. Для извлечения адсорбированных на саже примесей можно использовать температуру до 400 °С, и при этом она не разлагается.

В табл. 5 даны характеристики некоторых сорбентов на основе графитированных саж.

Т а б л и ц а 5

**Характеристики некоторых сорбентов
на основе графитированных саж**

Адсорбент	Удельная поверхность, м ² /г	Предельная температура использования, °С	Применение
Карботрап В	100	Выше 400	Сорбция ЛОС C ₄ –C ₈
Карботрап С	10	400	Улавливание больших молекул C ₉ –C ₃₀
Карботрап F	5	175	То же
Карбопак В	100	500	Сорбция ЛОС
Карбопак С	10	500	Сорбция больших молекул C ₉ –C ₃₀
Карбопак F	5	175	То же

Углеродные молекулярные сита получают термическим разложением полимеров, например поливинилиденхлорида. Они обладают такой же гидрофобностью, как и графитированные сажи, и используются для улавливания газообразных углеводородов C₁–C₂ и многих ЛОС C₂–C₅.

Многослойные ловушки содержат в одной пробоотборной трубке несколько сорбентов. Если заполнить их смесью углеродсодержащих сорбентов, то удастся улавливать из воздуха одновременно как легкие, так и тяжелые примеси. Большие молекулы улавливаются первым слоем адсорбента, препятствующим их контакту с материалом, который может необратимо их адсорбировать или способ-

ствовать замедленной десорбции. Небольшие молекулы затем улавливаются следующими слоями адсорбента. Примером является ловушка, в которой проба должна мигрировать через слои карботрапа С и карботрапа В, прежде чем она достигнет такого эффективного сорбента, как углеродные молекулярные сита карбосив SIII.

Пористые полимерные сорбенты

Пористые полимеры используют для пробоотбора так же широко, как и активный уголь. Они являются прекрасной альтернативой силикагелю и активным углям при концентрировании полярных органических соединений в тех случаях, когда степень их извлечения является недостаточной или проба при хранении не является стабильной. К пористым полимерным сорбентам относятся порапаки, полисорбы, хромосорбы, тенакс и амберлиты серии ХАД.

Основными преимуществами пористых полимеров являются гидрофобность, инертность и высокая площадь поверхности. Такие сорбенты плохо удерживают легколетучие соединения, воду и растворители, но могут успешно использоваться для улавливания из воздуха токсичных веществ большой молекулярной массы и таких нелетучих веществ, как пестициды.

Основным недостатком пористых полимерных сорбентов является недостаточная воспроизводимость их свойств от партии к партии.

Большинство пористых полимеров относится к сополимерам, в которых один из мономеров – стирол или этилвинилбензол, а другой – полярное винильное соединение. Соотношение мономеров определяет термическую стабильность, полярность, площадь поверхности, размер пор и характер удерживания примесей на сорбентах. Поэтому даже сорбенты с одинаковой химической структурой могут иметь разную степень сшивки и отличаться по размерам пор и площади поверхности. Характеристики некоторых пористых полимерных сорбентов (ППС) обобщены в табл. 6.

Силикагель

Представляет собой обезвоженную кремниевую кислоту. Различные марки силикагеля выпускаются промышленно. Он способен, как и активный уголь, очень эффективно улавливать из воздуха

Т а б л и ц а 6

Сорбционные характеристики некоторых ППС

Сорбент	Основа полимера	Удельная поверхность, м ² /г	Максимальная температура, °С
<i>Тенаксы</i>			
Тенакс GC	2,6-дифенил- <i>n</i> -фениленоксид*	19–30	400–450
Тенакс TA	То же	35	350
Тенакс GR	30 % графитированной сажи и 70 % тенакса TA**	15–17	350
<i>Порапаки</i>			
Порапак Р	Стирол, дивинилбензол	100–200	250
Порапак Q	Этилстирол, дивинилбензол	500–600	250
Порапак N	Стирол, дивинилбензол, винилпирролидон	225–350	200
Порапак R	То же	500–550	250
Порапак PS	Стирол, дивинилбензол, винилпиридин	300–450	200
Порапак Т	Стирол, этиленгликольдиметакрилат	250–350	200
<i>Полисорбы</i>			
Полисорб-1	Стирол, дивинилбензол	200–250	200
<i>Хромосорбы</i>			
Хромосорб 101	Стирол, дивинилбензол	350	300
Хромосорб 102	То же	300–400	250
Хромосорб 103	Сшитый полистирол	350	275
Хромосорб 104	Акрилонитрил, дивинилбензол	100–200	250
Хромосорб 105	Полиароматический сорбент	600–700	250

О к о н ч а н и е т а б л . 6

Сорбент	Основа полимера	Удельная поверхность, м ² /г	Максимальная температура, °С
Хромосорб 106	Сшитый полистирол	700–800	250
Хромосорб 107	Сшитый полиакриловый эфир	400–500	250
Хромосорб 108	То же	100–200	200

Полимерные смолы ХАД

ХАД-1	Полиметилметакрилат	100	150
ХАД-2	Стирол, дивинилбензол	290–300	200
ХАД-4	То же	750	200
ХАД-7	То же	450	150
ХАД-8	Полиметакрилат	140	150
ХАД-11	Амид	69	200–250

* Химическая структура полимера изображена на рис. 4.

** Сажа диспергирована в полимере.

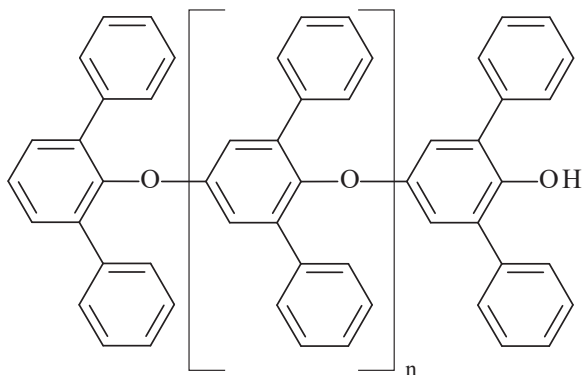


Рис. 4. Химическая структура
полимерного сорбента тенакс GC

микропримеси вредных веществ. Основным недостатком силикагеля является высокая степень удерживания влаги, что приводит к дезактивации сорбента и уменьшению его емкости. Сорбенты на основе силикагеля имеют удельную поверхность от 100 до 800 м²/г. Полярность поверхности силикагеля обуславливает преимущественное поглощение примесей полярных соединений: микропримесей аминов, нитросоединений, паров органических растворителей и сложных смесей углеводов, металлоорганических соединений, паров пестицидов и т. д. Термодесорбция примесей с силикагеля затруднена вследствие его возможного собственного разложения. Количественная десорбция примесей из ловушек с силикагелем достигается при использовании полярных растворителей. В целом силикагель применяют при анализе воздуха реже, чем уголь или полимерные сорбенты.

Молекулярные сита (цеолиты)

Цеолиты являются эффективными адсорбентами и при этом существенно отличаются от адсорбентов других типов механизмом сорбции: молекулярные сита селективно удерживают соединения, которые по своим геометрическим размерам соответствуют окнам молекулярных сит (молекулярно-ситовое разделение молекул разных размеров).

Десорбция

Экстракция растворителем

Следует отметить, что этот вариант десорбции сопряжен с использованием токсичных органических растворителей. Поэтому по возможности надо либо проводить экстракцию в условиях хорошей вентиляции лаборатории, либо отказаться от нее вообще.

Экспериментально экстракция осуществляется следующим образом: адсорбент из трубки высыпают в измеренный объем растворителя (при этом проба, естественно, разбавляется) и оставляют в закрытой колбе в течение времени, необходимого для полного извлечения примесей, после чего экстракт анализируют подходящим методом. Экстракцию широко используют для извлечения из сорбентов примесей органических и неорганических соединений.

Чаще других экстрагентов для извлечения из угля многих примесей органических соединений используют сероуглерод (внимание, данный экстрагент высокотоксичен), который извлекает загрязнители почти на 100 % и не регистрируется пламенно-ионизационным детектором хроматографа (ПИД). Еще более эффективна для экстракции примесей из сорбентов смесь сероуглерода и метанола (95 : 5), хотя длительная десорбция в течение нескольких часов может приводить к появлению в экстракте новых соединений (сульфидов, меркаптанов, политиоэфиров), загрязняющих пробу.

Экстракция растворителями используется и для пористых полимерных сорбентов. Для этого применяют сероуглерод, а также метиленхлорид, гексан, ацетон, диэтиловый эфир, раствор гидроксида калия, ксилол и т. д. Вполне экологически чистой операцией является экстракция водорастворимых соединений из силикагеля или цеолитов с использованием воды, степень извлечения может достигать 97 %. Для этой же цели используют и другие полярные растворители или их смеси с водой, например диметилсульфоксид, ацетон, а также смеси сероуглерода и кумола с водой, растворы гидроксида калия, хлороформ, метанол, другие органические растворители (углеводороды, хлоруглеводороды и ароматические углеводороды). Экстракцию водой применяют также и при извлечении примесей, сконцентрированных на оксиде алюминия.

Термодесорбция

Главными преимуществами термодесорбции перед экстракционным способом извлечения примесей из сорбента является отсутствие разбавления пробы и отказ от применения токсичных растворителей. Отсутствие разбавления пробы позволяет понизить предел обнаружения примесей в воздухе почти в 200 раз по сравнению с таковым в методе экстракции пробы сероуглеродом, при котором из всего объема экстракта, равного 1 см³, берут для анализа аликвотную часть 5 мм³.

Метод часто используют для извлечения примесей из ловушек с пористыми полимерами, но очень редко для извлечения примесей из угля и других адсорбентов с высокоразвитой поверхностью. В последнем случае термодесорбция затруднена (нужна темпера-

тура 100–450 °С), а ее эффективность мала. Недостатком адсорбентов типа угля является плохая кинетика десорбции, а для всех углеродсодержащих адсорбентов (активные угли, графитированная сажа и углеродные молекулярные сита) характерны различные химические превращения при высокой температуре. Кроме того, при повышенной температуре в значительной мере возрастает вероятность взаимодействия адсорбированных примесей не только с сорбентом, но и между собой (реакции разложения, полимеризации, конденсации и т. п.), что искажает результаты анализа. По этим причинам при использовании термодесорбции следует использовать только термостабильные адсорбенты, что снижает фон загрязнений и предел детектирования.

Пассивный пробоотбор воздуха

В последнее десятилетие получил развитие пассивный пробоотбор (пассивная дозиметрия). В отличие от активного пробоотбора (когда воздух с помощью аспиратора пропускают через ловушку с сорбентом) поглощение химических веществ в пассивном дозиметре происходит благодаря свободной диффузии вредных веществ. Такие устройства малы по массе, экономичны, просты и удобны в работе.

В пассивных дозиметрах диффузия химических веществ может осуществляться через стабильный слой воздуха (диффузионные дозиметры) или путем проникновения вещества через мембрану согласно градиенту концентраций (проницаемые дозиметры). Схемы пассивных дозиметров показаны на рис. 5.

Чаще всего пассивные дозиметры применяют для персонального мониторинга вредных веществ в воздухе рабочей зоны и жилых помещений (административных зданий). В первом случае работающие носят пробоотборные устройства в течение всей рабочей смены прикрепленными к одежде вблизи зоны дыхания. По окончании работы пассивные дозиметры отправляют в лабораторию для анализа. В итоге получают сведения о количестве вредных примесей в течение длительного времени и в широком диапазоне содержания. В качестве сорбентов в таких устройствах чаще всего используют активный уголь или полимерные сорбенты.

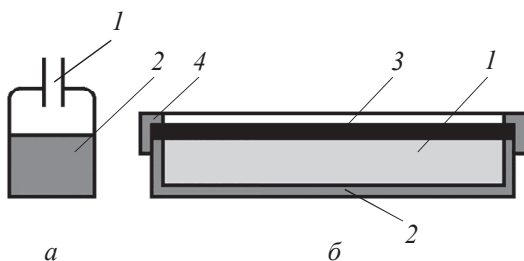


Рис. 5. Пассивные дозиметры для концентрирования вредных веществ из воздуха на твердых сорбентах:

а — схематическое изображение пассивного диффузионного дозиметра:

1 — диффузионная зона; *2* — твердый сорбент;

б — проницаемый пассивный дозиметр для персонального мониторинга:

1 — слой сорбента (уголь, полимерные сорбенты); *2* — непроницаемый кожух;

3 — проницаемая мембрана из силикона; *4* — крышка

При использовании проницаемого дозиметра селективность адсорбции может быть дополнительно увеличена путем выбора мембраны, которая пропускает лишь целевые примеси, попадающие далее в трубку с адсорбентом. В частности, для выделения из воздуха диоксида серы используют полупроницаемую мембрану из силиконовой резины. Такой анализатор не требует предварительной калибровки и позволяет определять 10–60 % хлора, аммиака, диоксида серы, винилхлорида, бензола, алкильных соединений свинца, сероводорода и паров синильной кислоты. В принципе также возможно определение фтороводорода, формальдегида и других примесей токсичных химических соединений, загрязняющих воздух рабочей зоны промышленных предприятий, почву или воду.

Пассивный пробоотбор наиболее удобен при сильном загрязнении воздуха (концентрации загрязнений на уровне мг/м^3), например, при изучении вопросов индустриальной гигиены. И значительно реже пассивные дозиметры применяют для определения загрязнений на уровне мкг/м^3 , так как диффузия через мембрану происходит с небольшой скоростью. Поэтому для накопления в слое сорбента (обычно активного угля) достаточного для дальнейшего определения количества вещества требуется от 8 до 24 ч.

Хемосорбенты

Хемосорбция примесей, т. е. сорбция, сопровождающаяся взаимодействием сорбат – сорбент, имеет большое преимущество перед рассмотренной выше физической сорбцией. Основным достоинством хемосорбции является очень высокая селективность, определяющаяся специфичностью химических реакций по сравнению с описанной выше физической сорбцией.

Сорбенты, импрегнированные химическими реагентами, чаще всего используют в том случае, если наблюдается высокая реакционная способность аналитов или их нестабильность в процессе концентрирования и хранения пробы, нарушающая представительность отобранной пробы.

Химические реагенты наносят на твердый носитель, например, на неорганические соли или на сорбент с высокоразвитой поверхностью. Так, силикагель, смоченный раствором йодата калия в серной кислоте, хорошо поглощает из воздуха пары карбонила никеля. Для улавливания паров ртути используют силикагель, импрегнированный смесью спиртового раствора йода и йодида калия с этиленгликолем. Сероводород можно сконцентрировать на сорбенте, состоящем из сульфата магния, пропитанного раствором ацетата цинка. Для определения в воздухе микропримесей фосфина его поглощают силикагелем, импрегнированным раствором нитрата серебра. Фосфин образует с нитратом серебра нестойкое соединение, которое при нагревании разлагается с выделением PH_3 , определяемого методом газовой хроматографии:



Малеиновый ангидрид, закрепленный на хромосорбе, может использоваться для улавливания циклопентадиена. При этом протекает реакция, схема которой приведена на рис. 6.

Основные хемосорбенты, используемые для концентрирования микропримесей, приведены в табл. 7.

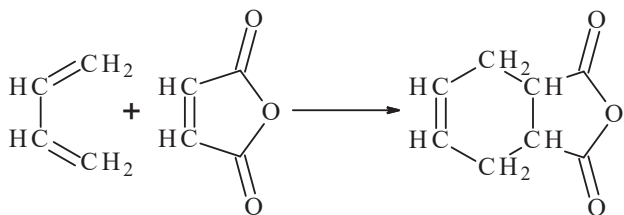


Рис. 6. Схема реакции малеинового ангидрида с цикlopentadiеном

Т а б л и ц а 7

Хемосорбенты для концентрирования

Сорбент	Концентрируемое вещество
Силикагель, обработанный кислотой (например, серной кислотой)	Аммиак, амины
Хромосорб, покрытый серебром	Пары ртути
Триэтаноламин на цеолитах	Оксид азота (IV)
Малеиновый ангидрид на хромосорбе	Цикlopentadiен

Фильтрование при очистке отобранных воздушных проб и отборе проб аэрозолей и пылей

Различные фильтрующие материалы используют для улавливания из воздуха высокодисперсных аэрозолей и твердых частиц. Аэрозоли являются дисперсными системами, состоящими из мелких частиц размером от 0,1 до 100 мкм, взвешенных в воздухе.

Пыль состоит из твердых частиц размером 10–100 мкм, диспергированных в воздухе (грубодисперсные аэрозоли). Эти частицы представляют собой кристаллики, их обломки, аморфные образования различной формы или агрегаты, состоящие из отдельных мелких частиц. Частицы пыли быстро оседают под действием силы тяжести; часто несут электрический заряд.

Дымы имеют размер частиц 0,1–5 мкм и являются более устойчивыми системами, образующимися главным образом при горении и деструктивной перегонке в результате возгонки твердых веществ

и последующей конденсации их паров, а также при химическом взаимодействии газообразных веществ с образованием новой фазы.

Туманы состоят из капелек жидкости размером около 10 мкм, образующихся при конденсации пара или распылении жидкости. Система аэрозолей, образующаяся из природного тумана, выбросов из труб промышленных предприятий, отопительных систем или двигателей внутреннего сгорания, называется *смогом*.

Особенностью аэрозолей является значительная кинетическая и агрегативная неустойчивость. В определенных условиях они могут образовывать более крупные агрегаты, а также адсорбировать на своей поверхности (особенно частицы пыли) различные химические вещества в виде газов или паров (например, пары полиароматических углеводородов в частицах пыли) или растворять твердые частицы в каплях жидкости аэрозоля. Концентрирование и анализ аэрозольных композиций загрязнителей труден еще и тем, что в подобных смесях во многих случаях часть токсичных веществ содержится также в газовой и парообразной фазах аэрозоля. В качестве примера можно привести пестициды или полиароматические углеводороды. В этом случае при отборе следует одновременно улавливать газы (или пары) и аэрозоли, что можно сделать, применяя импрегнированные фильтры, комбинацию аэрозольного фильтра с жидкостным поглотителем или поглощая практически все присутствующие в воздухе вещества с помощью охлаждаемой ловушки с полимерным фильтром. Например, при определении ПАУ, полихлорированных бифенилов (ПХБ), пестицидов для получения представительной пробы используют комбинации фильтров и ловушек с адсорбентом, фильтров и блоков из пенополиуретана (поролонa) или стекловолоконистые фильтры с насадкой из пенополиуретана (рис. 7).

Для изготовления фильтров могут использоваться различные материалы: тонковолокнистое перхлорвиниловое волокно, ацетилцеллюлоза, полистирол, стекловолокно, нитроцеллюлоза (мембранные фильтры) и другие полимеры, опрессованная ткань.

В России для улавливания аэрозолей выпускаются фильтры типа АФА. Для определения весовой концентрации аэрозолей в газовой среде (например, для определения запыленности в воздухе рабочей

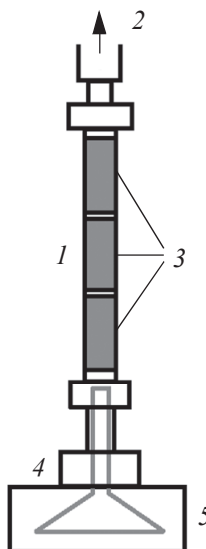


Рис. 7. Устройство для извлечения из воздуха твердых частиц:

- 1 – стеклянная трубка; 2 – поток воздуха;
3 – цилиндры из пенополиуретана;
4 – держатель фильтра; 5 – стекловолоконный фильтр

зоны) используют фильтры АФА-ВП (фильтры Петрянова) из тонковолокнистого перхлорвинилового волокна. Они обладают небольшой массой и гидрофобностью. Фильтры АФА-ХП (перхлорвинил) и АФА-ХА (ацетилцеллюлоза) предназначены для химического анализа аэрозолей. Перхлорвиниловые фильтры гидрофобны, стойки к агрессивным химическим средам и хорошо растворяются в ацетоне и дихлорэтане. Ценными качествами обладают и отечественные аэрозольные фильтры из ультратонкого стекловолокна (ФСВ/А). Их применяют вплоть до температуры 500 °С, они устойчивы ко всем химическим реагентам, за исключением фтороводорода и горячих концентрированных растворов щелочей. В ряде случаев поры фильтров заполняют твердыми сорбентами (например, тонкодисперсным активным углем) с добавлением химических реагентов (так называемые наполненные сорбенты). Отбор проб на такие фильтры основан на хемосорбции. Например, для улавливания паров ртути и аэрозоля ртути используют фильтры АФАС-Р, сорбент в которых пропитан раствором йода. За рубежом преимущественно используют фильтры из стекловолокна. Они также малогигроскопичны, устойчивы ко многим реагентам и выдерживают нагрев до 500 °С.

Способы извлечения адсорбированных соединений зависят от природы материала фильтра: ацетилцеллюлозные фильтры сжигают в смеси кислот, перхлорвиниловый фильтр растворяют в кислоте, фильтр из полистирола обрабатывают щелочью. Мембранные фильтры из нитроцеллюлозы легко минерализуются при нагревании со смесью хлороводородной и азотной кислот или серной и азотной кислот или растворяются в органических растворителях (в ацетоне, метаноле, метилацетате). В некоторых случаях количественная десорбция обеспечивается путем экстракции органическими растворителями (гексан, хлорбензол, гептан, сероуглерод, диметилформамид и т. д.). Иногда используют термодесорбцию путем пропускания инертного газа через нагретую до необходимой температуры концентрационную трубку с сорбентом.

При отборе проб фильтры закрепляют в специальных фильтродержателях, в которых диаметр выреза соответствует рабочей поверхности фильтра. Фильтры можно использовать при температуре окружающей среды от $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и скорости аспирации до $140\text{ дм}^3/\text{мин}$ (фильтры АФА-ВП-20).

Методы анализа

В качестве основного метода определения концентрации металлов в аэрозолях и осадках рекомендуется атомно-абсорбционная спектрофотометрия с пламенной и термической атомизацией пробы. Этот метод, особенно вариант с электротермической атомизацией, обладает достаточно высокой чувствительностью и позволяет определять большое число металлов.

Хорошие результаты дает анализ концентратов методами атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП и ИСП-МС). Современные приборы, например спектрометр iCAP 6500, дают возможность одновременного определения более 40 элементов.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа с использованием полупроводникового детектора позволяет существенно увеличить объем информации, получаемой при анализе одной пробы, а также определять концентрацию таких вредных веществ, как мышьяк

и селен. К тому же данный метод позволяет избежать сложной пробоподготовки в случае твердых проб и делает возможным проводить их повторные анализы.

Наряду с атомно-абсорбционным и рентгенофлуоресцентным методами для определения ряда металлов широко применяются фотометрические методики, не требующие сложной аппаратуры. Для некоторых соединений наряду с фотометрическими используются потенциометрические методики анализа, поскольку последние часто являются более простыми в исполнении и надежными.

Для определения концентраций большинства органических веществ основным методом является метод ГХ. В отличие от метода спектрофотометрии он позволяет проводить одновременное определение нескольких компонентов из одной пробы. Другим преимуществом хроматографии является высокая чувствительность анализа. Он позволяет значительно расширить перечень определяемых в атмосфере вредных веществ. Гибридный метод хромато-масс-спектрометрии является единственным методом, позволяющим определить содержание диоксинов в пробах атмосферного воздуха. Однако хроматографический метод во всех вариантах имеет некоторые ограничения, которые необходимо принимать во внимание при его применении: сложность и высокая стоимость аппаратуры, необходимость высококвалифицированного обслуживания и невысокая производительность (1–3 пробы в час).

Подготовка посуды для анализа

Стекланную посуду перед выполнением анализа тщательно моют. Если в воздухе определяют содержание серной кислоты, хроматов, хлоридов, то для очистки посуды нельзя использовать хромовую смесь; можно пользоваться кальцинированной содой.

При определении органических соединений посуду предварительно обрабатывают хромовой смесью, которую можно использовать слегка подогретой. После очистки нужно тщательно отмыть посуду от следов серной кислоты и хрома (VI).

Налет на стеках посуды смачивают 10 % раствором мыла, удаляют ершиком или щеткой и, наконец, промывают посуду водой.

Тщательно отмытую посуду 2–3 раза ополаскивают дистиллированной водой, чтобы удалить следы солей, которые содержатся в водопроводной воде. Окончательный этап очистки посуды – обработка паром. Эту процедуру делают до тех пор, пока стенки посуды не будут равномерно смачиваться водой. Если этого не наблюдается, то посуду следует вымыть заново.

Абсорберы с пористой пластинкой нельзя мыть водопроводной водой. Вымытую химическую посуду сушат в сушильном шкафу при температуре 80–100 °С. Мерную посуду сушить при нагревании нельзя.

ВОДА

Показатели качества воды

Условно воды, подлежащие анализу, можно разделить на следующие типы:

- 1) подземные (ключевые и колодезные);
- 2) поверхностные (речные, озерные, болотные, морские);
- 3) сточные (бытовые, атмосферные, промышленные).

Гигиенические требования к качеству питьевой воды приведены в СанПиН 2.1.4.1074-01 [3]. Согласно этому документу питьевая вода должна быть безопасна в эпидемическом и радиационном отношении, безвредна по химическому составу и иметь благоприятные органолептические свойства.

Вещества-загрязнители воды подразделяются на следующие классы опасности:

- 1) чрезвычайно опасные;
- 2) высокоопасные;
- 3) опасные;
- 4) умеренно опасные.

В основу классификации положены показатели, характеризующие различную степень опасности для человека химических соединений, загрязняющих питьевую воду, в зависимости от токсичности, кумулятивности (накопления показателей токсичности),

способности вызывать отдаленные эффекты, лимитирующего показателя вредности.

Для таких веществ установлены величины ПДК или ориентировочно допустимых уровней (ОДУ) в миллиграммах на литр.

ПДК – это максимальная концентрация загрязняющего вещества в питьевой воде, при которой вещество не оказывает прямого или опосредованного влияния на состояние здоровья человека (при воздействии на организм в течение всей жизни) и не ухудшает гигиенические условия водопотребления.

ОДУ – временный гигиенический норматив, разрабатываемый на основе расчетных и экспресс-экспериментальных методов прогноза токсичности и применяемый только на стадии предупредительного санитарного надзора за проектируемыми или строящимися предприятиями, реконструируемыми очистными сооружениями.

Водные объекты питьевого, хозяйственно-бытового и рекреационного водопользования считаются загрязненными, если показатели состава и свойств воды в пунктах водопользования изменились под прямым или косвенным влиянием хозяйственной деятельности, бытового использования и стали частично или полностью непригодными для водопользования населения.

К первой категории водопользования относится использование водных объектов или их участков в качестве источника питьевого и хозяйственно-бытового водопользования, а также для водоснабжения предприятий пищевой промышленности.

Ко второй категории водопользования относится использование водных объектов или их участков для рекреационного водопользования. Требования к качеству воды, установленные для второй категории водопользования, распространяются также на все участки водных объектов, находящихся в черте населенных мест.

Качество воды водных объектов должно соответствовать требованиям, указанным в СанПиН 2.1.5.980-00 [4]. В случае присутствия в воде водного объекта двух и более веществ 1- и 2-го классов опасности, характеризующихся однонаправленным механизмом

токсического действия, в том числе канцерогенных, сумма отношений концентраций каждого из них к соответствующим ПДК не должна превышать единицу:

$$\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} + \dots + \frac{C_n}{\text{ПДК}_n} \leq 1,$$

где C_1, \dots, C_n – концентрации n веществ, обнаруживаемых в воде; $\text{ПДК}_1, \dots, \text{ПДК}_n$ – ПДК тех же веществ.

Допустимая суточная доза (ДСД) – это максимальная безвредная суточная доза (в пересчете на массу тела) токсического вещества для человека, которая не вызывает при ежедневном поступлении в организм каких-либо неблагоприятных воздействий на протяжении всей продолжительности жизни данного человека и последующих поколений.

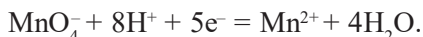
Лимитирующий признак вредности в воде – признак, характеризующийся наименьшей безвредной концентрацией вещества в воде.

Экологическим нормативом для сточных вод является предельно допустимый сброс (ПДС) – это масса вещества в сточных водах, максимально допустимая к отведению в установленном режиме в данном пункте водного объекта в единицу времени с целью обеспечения норм качества воды в контрольном пункте. ПДС устанавливается с учетом ПДК веществ в местах водопользования (в зависимости от вида водопользования), ассимилирующей способности водного объекта, перспектив развития региона и оптимального распределения массы сбрасываемых веществ между водопользователями, сбрасывающими сточные воды (ГОСТ 17.1.1.01-77 [5]).

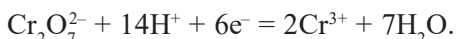
Одним из важнейших критериев уровня загрязнения воды органическими веществами является БПК – биохимическое потребление кислорода. При анализе определяется количество кислорода, израсходованное за установленное время (как правило, за 5 суток – БПК₅) без доступа света при 20 °С на окисление загрязняющих веществ, содержащихся в единице объема воды. Для вычисления значения БПК₅ вычисляется разница между концентрациями растворенного кислорода в пробе воды непосредственно после отбора и после инкубации пробы.

Оценка уровня загрязненности по показателю БПК₅ не является полной, так как при анализе учитываются только биологически быстро окисляющиеся вещества, но не учитываются соединения, разрушающиеся с трудом, так же, как и неорганические соединения, входящие в состав загрязненных вод.

Еще одним показателем, характеризующим содержание способных к окислению веществ, является химическое потребление кислорода (ХПК). В простейшем случае титруют пробу сточных вод раствором перманганата калия в кислой среде:



При этом определяют не все органические соединения, поскольку некоторые из них, например кетоны, окисляются с трудом. Полное окисление осуществляют дихроматом калия в сильноокислой среде:



Как при определении БПК, так и при определении ХПК одновременно с органическими соединениями окисляются неорганические вещества. Значения ХПК нельзя целиком приравнять к БПК. Установлено, что величина ХПК примерно в два раза выше БПК.

Другой важной характеристикой степени загрязнения вод служит так называемый общий органический углерод (англ. *TOC – total organic carbon*). Этот параметр принимает большое значение в тех случаях, когда загрязнение связано с веществами, которые с трудом разлагаются микробиологическим путем (например, гуминовые кислоты, органические материалы искусственного происхождения).

Показатель АОГ (абсорбируемые органически связанные галогены) используют для оценки загрязненности воды галогенорганическими соединениями. При измерении АОГ вещество сжигают в токе кислорода. Образующиеся галогены адсорбируют на активированном угле. Далее определение галогенов проводят титриметрически.

Для оценки качества поверхностных вод, являющихся средой обитания многих животных и растений, используется их классификация, приведенная в табл. 8.

Классификация поверхностных вод по степени загрязненности

Критерий	Степень загрязненности			
	Низкая	Средняя		Высокая
Содержание O ₂ , мг/дм ³	8	6	2	< 2
БПК ₅ , мг/дм ³	1	2–6	7–13	15
Количество планктона	Малое	Большое	Среднее	Малое
Количество рыбы	Малое	Большое	Среднее	Отсутствует
Видовой состав	Аэробные бактерии	Нитевидные бактерии	Аэробные бактерии	–
	Водоросли	Водоросли	Сине-зеленые водо- росли	Сине-зеленые водо- росли
	Коловратки	Креветки	Простейшие	Простейшие
	Планарии	Улитка	Пиявка	Ресничные инфузо- рии, грибы
	Икра, лосось	Многообразие разных видов рыб	Мало видов рыб	Отсутствует рыба

Все они различаются как по количеству и природе примесей, так и по своему использованию. Поэтому условия отбора проб весьма разнообразны и регламентируются соответствующими государственными и международными стандартами. Методики пробоотбора различны для вод из открытых водоемов, грунтовых вод, сточных вод, атмосферных осадков и т. д. При отборе проб разных типов вод необходимо следить за соблюдением следующих основных принципов:

- 1) проба, взятая для анализа, должна отражать условия и место ее отбора;
- 2) отбор пробы, хранение, транспортировка и работа с ней не должны приводить к изменению содержания определяемых компонентов или свойств воды;
- 3) объем воды должен быть достаточным и должен соответствовать применяемой методике анализа.

Отбор проб воды

Международной организацией по стандартизации установлены следующие виды отбора проб воды:

1. Разовый отбор. В данном случае пробу берут один раз вручную или автоматически в определенном месте (с поверхности воды, со дна или на определенных глубинах). Каждая проба характеризует качество воды лишь в данное время и в данном месте. Отбор разовых проб рекомендуется для оценки концентрации остаточного хлора, растворимых сульфидов, растворенных газов и т. д.

2. Периодический отбор. В данном случае пробы отбирают или через определенные промежутки времени, или на определенных участках течения реки, или из различных глубин водохранилища, озера, пруда и т. д. Результаты, получаемые при периодическом отборе проб, являются более правильными по сравнению с результатами разового отбора. Как правило, отбирают ряд проб для определения сезонных или дневных изменений качества воды, т. е. с интервалами времени в месяцы, сутки или часы. Во многих случаях используют метод отбора проб через каждые 1–3 ч в течение суток.

3. Регулярный отбор. Регулярный отбор проб проводят для исследования изменений состава и свойств воды во времени и пространстве. Регулярным называют такой отбор, при котором каждая проба отбирается в определенной (временной или пространственной) взаимосвязи с другими. При данном способе отбора проб, который проводят при определенных скоростях течения, пробы содержат все компоненты, присутствующие в период отбора, но не дают информации об изменениях содержания аналитов в период отбора. Регулярные пробы, взятые при изменяющихся скоростях течения, характеризуют основной набор показателей качества воды. Если варьируют и течение, и состав, то пробы, пропорциональные течению, могут характеризовать изменения, которые нельзя наблюдать, используя разовые пробы. Это наиболее точный метод отбора проб текущей воды в случае значительной вариации скорости течения и концентрации исследуемых загрязнителей.

С использованием перечисленных видов отбора проб можно получать простые или смешанные пробы. Простую пробу получают однократным отбором требуемого количества воды. Она характеризует состав воды в данный момент времени в данном месте. Смешанную пробу используют в целях снижения затрат и продолжительности анализа. Она характеризует средний состав воды исследуемого объекта или средний состав за определенный промежуток времени, или же средний состав с учетом как места, так и времени. Ее получают смешением простых проб, взятых одновременно в различных местах (усреднение по объему), в одном и том же месте через определенные промежутки времени (усреднение по времени) или одновременно с разных глубин поперечного сечения потока на одной или нескольких вертикалях (усреднение по сечению). Смешанную пробу нельзя составлять в том случае, если состав воды изменяется во времени, поскольку в данном случае может иметь место взаимодействие между отдельными составляющими пробы или изменение их физического состояния. По этой причине отбирать смешанную пробу за период более одних суток не рекомендуется. Усреднению не подлежат пробы, предназначенные для определения pH, растворенных газов, а также пробы нефтепродуктов, масел и т. п. При изучении изменений состава воды

во времени или распределения загрязняющих веществ по сечению или объему отбираются только простые пробы. В случае установления норматива (лимита) в единицах массы сброса (например, в г/ч) отбирается проба, усредненная в течение часа. Во всех случаях необходимо обеспечивать условия неизменности состава и свойств в период сбора смешанной пробы. Сравнительная характеристика различных типов проб приведена в табл. 9.

Объем взятой пробы должен соответствовать установленному в нормативном документе на метод определения конкретного показателя с учетом количества определяемых показателей и возможности проведения повторного исследования. При этом для получения одной пробы, отражающей состав и свойства воды в данной точке отбора, допускается неоднократно отбирать воду в этой точке отбора за максимально короткий период времени.

Место отбора проб

Место для отбора проб выбирают в соответствии с целями анализа, учитывая все обстоятельства, которые могут оказывать влияние на состав взятой пробы.

1. *Моря и океаны.* В данном случае отбор проб должен проводиться с учетом приливных течений. Необходимо также учитывать влияние плотности воды, ветра, состояния дна, удаленность от берега, а также возможность выпадения любых местных осадков, появления стоков или выбросов в месте отбора проб.

2. *Поверхностные и подземные воды.* Усредненную пробу отбирают в местах наиболее сильного течения, лучше в фарватере течения. Предварительно необходимо тщательно обследовать притоки реки и источники загрязнения в ее бассейне, находящиеся выше места взятия пробы. Не рекомендуется отбор проб стоячей воды перед плотинами, в глухих рукавах, изгибах и т. д. Пробу берут в верхней трети общей глубины (на глубине 20–30 см от поверхности). Пробы берут одновременно или серийно (периодически), они могут быть как простые, так и смешанные.

3. *Стоячие воды (озера, пруды, водохранилища).* Эти объекты неоднородны по составу, по этой причине пробу отбирают из различных мест и с разных глубин. Отбор проб необходимо проводить

таким образом, чтобы как можно меньше взмучивать осадки. Воды из рассматриваемых источников всегда содержат тонкие суспензии, которые могут внести определяемое вещество дополнительно к его исходному содержанию в природном объекте. Поэтому растворы проб обычно фильтруют через пластиковые мембранные фильтры: вещество, проходящее через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, принято считать растворимым. Отбирать из водохранилища усредненную пробу не рекомендуется, поскольку вследствие значительного различия качества воды из разных мест компоненты проб могут вступить во взаимодействие, что может значительно исказить истинную картину.

Т а б л и ц а 9

Типы проб и их преимущественное использование

№ п/п	Тип пробы	Область применения
1	Точечные пробы	Отбор точечных проб применяют, когда поток воды неоднороден; значения определяемых показателей непостоянны; использование составной пробы делает неясными различия между отдельными пробами; при исследовании возможного наличия загрязнения или для определения времени (в случае автоматического отбора проб) его появления, а также при проведении обширной программы отбора проб. Точечные пробы предпочтительнее, если цель программы отбора проб – оценить качество воды по отношению к нормативам содержания (ПДК) показателей в воде, установленных в нормативной документации. Точечные пробы рекомендуется брать также для определения неустойчивых показателей (концентрации растворенных газов, остаточного хлора, растворимых сульфидов и др.)
2	Периодический отбор: – периодические пробы (время-зависящие);	Пробы отбирают в одну или более емкостей. За фиксированное время (используя устройство отсчета времени начала и окончания отбора)

Продолжение табл. 9

№ п/п	Тип пробы	Область применения
	<p>– периодические пробы (потоко-зависящие);</p> <p>– периодические пробы (объемо-зависящие)</p>	<p>в каждую емкость для отбора проб отбирается один и тот же установленный объем.</p> <p>Пробы различных объемов берутся за постоянные интервалы времени, объем зависит от потока. Метод отбора применяют, если изменения в составе воды и скорость потока не взаимосвязаны.</p> <p>Для каждой единицы объема потока воды проба берется независимо от времени. Метод отбора применяют, если изменения в составе воды и скорость потока не взаимосвязаны</p>
3	<p>Непрерывный отбор:</p> <p>– непрерывные пробы, отобранные при постоянной скорости потока;</p> <p>– непрерывные пробы, отобранные при непостоянной скорости потока</p>	<p>Пробы позволяют получить все сведения о показателях воды за период отбора проб, но во многих случаях не обеспечивают информацией о различиях в концентрациях определяемых показателей.</p> <p>Пробы отбирают пропорционально потоку воды. Метод используют при определении состава большого объема воды.</p> <p>Это наиболее точный метод отбора проб проточной воды, если скорость потока и концентрация определяемых показателей изменяются значительно</p>
4	<p>Отбор проб сериями:</p> <p>– пробы глубинного профиля;</p> <p>– пробы профиля площади</p>	<p>Серия проб воды, отобранных на различных глубинах исследуемой воды в конкретном месте.</p> <p>Серия проб воды, отобранных на определенной глубине исследуемой воды в различных местах</p>
5	Составная проба	<p>Может быть получена вручную или автоматически независимо от метода отбора проб (например, непрерывно взятые пробы могут</p>

№ п/п	Тип пробы	Область применения
		<p>быть соединены вместе для получения составных проб).</p> <p>Составные пробы применяют в случаях, когда требуются усредненные данные о составе воды</p>
6	Пробы большого объема	<p>Пробы объемом от 50 дм³ до нескольких кубических метров. Пробу отбирают в емкость (цистерну) пропусканием измеренного объема через фильтр в зависимости от определяемого показателя (например, ионообменный фильтр или фильтр с активированным углем используют для отбора проб некоторых пестицидов, фильтр из полипропилена со средним диаметром пор 1 мкм – для криптоспоридий).</p> <p>При подаче воды под давлением для контроля потока применяют регулирующий клапан. Насос располагают после фильтра и после измерителя; если пробу отбирают для определения легколетучего показателя, то насос располагают ближе к месту отбора пробы, измеритель – после фильтра. При отборе пробы воды, содержащей взвешенные твердые частицы, которые могут загрязнять фильтр, применяют дополнительные фильтры, расположенные параллельно. При использовании более одного фильтра пробу рассматривают как составную пробу.</p> <p>Сточная вода, для которой режим отбора проб предусматривает возврат в основную часть исследуемой воды, из которой отбирают пробы, должна возвращаться достаточно далеко от точки отбора проб, чтобы она не могла влиять на воду, из которой отбирают пробы</p>

4. *Родники, колодцы, скважины и дренажи.* Пробу отбирают под поверхностью воды. Отбор проб воды из колодцев рекомендуется проводить в летнее время и при сухой погоде, когда расход воды и ее обмен максимальны.

5. *Осадки.* Точечную пробу атмосферных осадков отбирают при отдельном дожде или снегопаде (интервал времени при выпадении не более 1 ч). Объединенная проба атмосферных осадков отбирается за определенный период времени – месяц, декаду, неделю, сутки и характеризует среднее содержание определяемых компонентов за этот период времени.

Отбор проб производят только во время выпадения атмосферных осадков в специально обработанные сборные емкости на высоте 2 м. Пробы твердых осадков (снег, град) переводят в талую воду при комнатной температуре в сборных емкостях. Пленки, образующиеся на поверхности талой воды и на стенках сборной емкости, смывают талой водой в сосуды для хранения пробы. Содержание изменяющихся во времени компонентов в пробах определяют непосредственно после выпадения осадков и отбора проб.

6. *Снежный покров.* Пробы отбирают из мест, где он лежит наиболее толстым слоем, оттаивают при комнатной температуре.

7. *Лед.* Отбор проб морского льда, а также льда водоемов и водотоков для определения главных ионов производят на ровном участке поверхности льда, очищенном от поверхностного снежного покрова, ручным кольцевым буром. После отбора измеряют длину полученной пробы льда. Пробу помещают в тройной полиэтиленовый мешок или цилиндрический контейнер с винтовой крышкой, изготовленный из полимерного материала (допускается применять металлический контейнер), контейнер (мешок) с керном маркируют и хранят при отрицательной температуре до начала анализа. Перед анализом поверхностный слой отобранного образца льда удаляют, ледяной массив оттаивают при комнатной температуре.

8. *Сточные воды.* Данный тип вод отличается непостоянным составом, зависящим от хода производственных процессов. По этой причине место для отбора проб сточных вод выбирают только после подробного ознакомления с технологией производства, потреблением воды, технологической схемой канализации, расположением производственных цехов. Пробу отбирают на прямолинейных участках водоотводящих путей в турбулентных, хорошо перемешанных потоках. Для определения взвешенных веществ отбор

проб проводят только после перемешивания потока. В том случае, если это невозможно, отбирают серию проб в нескольких местах по всему сечению потока и составляют среднюю и среднепропорциональную пробу. В том случае, когда сточные воды отводятся в водный объект, пробы отбирают у их выпуска в водоем.

9. *Питьевая вода.* Отбор проб питьевых вод проводят в соответствии с ГОСТ Р 56237-2014 [6], в зависимости от цели анализа предусматривается отбор проб перед очисткой и промывкой крана или отбор пробы как до, так и после очистки, промывки крана и слива воды перед отбором.

При контроле качества поставляемой воды или в специальной точке в системах очистки и распределительной сети (магистральной, домового) отбор проб проводят в следующем порядке:

- открывают кран;
- сливают воду из крана (если требуется определить общий органический углерод);
- отбирают пробу для определения общего органического углерода;
- закрывают кран;
- проводят очистку крана в зависимости от вида проводимого анализа и определяемых показателей;
- сливают воду из крана;
- отбирают пробы для определения физико-химических показателей;
- закрывают кран;
- дезинфицируют кран (по ГОСТ 31942-2012 [7]);
- сливают воду из крана (по ГОСТ 31942-2012 [7]);
- отбирают пробы для определения микробиологических показателей (см. ГОСТ 31942-2012 [7]).

Первичный слив воды проводят в течение 2–3 мин. (или до установления постоянной температуры сливаемой воды). После очистки или дезинфекции крана последующий слив воды из крана должен быть достаточен для его промывки с целью удаления любых остатков реактивов и восстановления стационарного потока. Если для дезинфекции используют раствор гипохлорита натрия, пред-

полагается, что содержание свободного хлора проверено до отбора проб.

При исследовании местного загрязнения внутри здания в точке фактически потребляемой воды пробы отбирают, соблюдая следующую последовательность:

- пробу отбирают без удаления насадок и креплений на кране и без его предварительной промывки;

- сливают воду из крана (без удаления насадок и креплений) в течение 2–3 мин. и отбирают пробу;

- снимают насадки и крепления, очищают и, если требуется, дезинфицируют кран (по ГОСТ 31942-2012 [7]), сливают воду из крана в течение 2–3 мин. и затем отбирают пробу;

- закрывают кран (при снятых насадках и креплениях) на 30 мин., затем отбирают пробу.

- укомплектовывают кран снятыми насадками и креплениями.

При измерении концентрации металлов (свинец, медь и т. д.) пробу отбирают сразу же после открытия крана и таким образом собирают ту часть воды, которая оставалась в трубопроводе длительное время (например, в течение ночи). Частота отбора проб зависит от природы, чистоты источника питьевой воды и численности населения, использующего эту воду. На водопроводах с поверхностным источником водоснабжения и в густонаселенных местах пробы отбирают чаще, чем на водопроводах с подземным источником и малой численностью населения.

Перед отбором пробы емкости для отбора проб не менее двух раз ополаскивают анализируемой водой и заполняют ею емкость доверху. При отборе проб, подлежащих хранению и транспортированию, перед закрытием емкости пробкой верхний слой воды сливают так, чтобы под пробкой оставался слой воздуха и при транспортировании пробка не смачивалась.

Если контакт пробы с воздухом недопустим и пробы не предназначены для хранения, то емкость для отбора проб следует медленно заполнять водой до перелива с избытком, превышающим два объема емкости, затем емкость немедленно плотно закрывают крышкой (пробкой) и проверяют отобранную пробу на отсутствие

в ней пузырьков воздуха. Если пробы должны храниться, то не следует заполнять емкость для отбора проб до перелива воды.

Если пробу отбирают для определения кислорода или растворенных газов, то при ее отборе используют шланг, один конец которого прикрепляют к водопроводному крану (или к выходу насоса), а другой его конец опускают до дна емкости для отбора проб. Отбираемая проба воды должна медленно заполнять емкость для отбора проб через шланг.

10. *Донные отложения.* Отбор проб донных отложений водных объектов проводят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.015-85 [8].

Для оценки динамики содержания загрязняющих веществ пробы отбираются в разное время года (не реже одного раза в квартал).

Точечные пробы отбирают послойно (минимальное расстояние между точками отбора 0,5 м), так как многие химические вещества по своим физико-химическим характеристикам могут находиться только в верхнем слое ила (осадка) или только в нижнем. Поэтому отбор проб необходимо проводить до конечной глубины площадки (до песка или бетонного покрытия).

Точечные пробы донных отложений объемом не менее 500 см³ каждая помещают в отдельную емкость и тщательно перемешивают. Для анализа отбирают объединенную пробу донных отложений объемом не менее 2 дм³.

Пробоотборные устройства

Отбор проб может производиться ручными или автоматическими пробоотборными устройствами. Основные требования к пробоотборным устройствам изложены в ГОСТ 31861-2012 [9].

Критериями для выбора емкости, используемой непосредственно для отбора проб и их хранения до начала проведения анализов, являются:

- предохранение состава пробы от потерь определяемых показателей или от загрязнения другими веществами;
- устойчивость к экстремальным температурам и разрушению; способность легко и плотно закрываться; необходимые размеры, форма, масса; пригодность к повторному использованию;
- светопроницаемость;

– химическая (биологическая) инертность материала, использованного для изготовления емкости и ее пробки (например, емкости из боросиликатного или известково-натриевого стекла могут увеличить содержание в пробе кремния или натрия);

– возможность проведения очистки и обработки стенок, устранения поверхностного загрязнения тяжелыми металлами и радионуклидами.

Допускается применение одноразовых емкостей для отбора проб.

Для изготовления контейнеров пробоотборных устройств или для покрытия их внутренних поверхностей могут быть использованы полиэтилен, фторопласт, поликарбонатные полимеры, стекло, фарфор и другие химически инертные материалы.

К материалам (или внутренним покрытиям) сосудов, из которых на месте отбора проба переливается в сосуд для хранения, предъявляются менее жесткие требования, чем к сосудам для хранения и транспортировки проб. В частности, допускается применение стальных и эмалированных емкостей.

В качестве ручных пробоотборников могут применяться черпаки, ведра, широкогорлые склянки, ручные батометры для отбора точечных проб на заданной глубине (типа батометров Руттнера или Каммерера – трубки объемом 1–3 дм³ с крышками с обоих концов), специальные пробоотборники для поверхностной пленки.

Допускается отбор проб воды бутылью. Бутыль закрывают пробкой, к которой прикреплен шнур, и вставляют в тяжелую оправу или к ней подвешивают груз на тросе (шнуре, веревке). Бутыль опускают в воду на заранее выбранную глубину, затем пробку вынимают при помощи шнура, бутыль заполняется водой доверху, после чего вынимается. Перед закрытием бутылки пробкой слой воды сливается так, чтобы под пробкой оставался небольшой слой воздуха. Целесообразно применять специальные бутылки для отбора проб, например, бутылки с откачанным воздухом. Пробу воды с небольшой глубины (особенно зимой) отбирают бутылью, прикрепленной к шесту.

Контейнеры автоматических и полуавтоматических пробоотборных устройств, предназначенных для отбора смешанных проб, при необходимости должны обеспечивать неизменность состава пробы за период пробоотбора. Универсальным для большинства компонентов пробы является поддержание пониженной температуры контейнера-сборника и защита его от света. Тем не менее, желательно экспериментальное исследование стабильности состава сточной воды при ее хранении в контейнере в конкретных условиях эксплуатации пробоотборника.

Отбор двух последовательных во времени проб для параллельного анализа двумя лабораториями или операторами не допускается. Одна отобранная проба разделяется, как минимум, на две части. (Для этого можно использовать специально изготовленные воронки с двумя-тремя отводами.)

Разделение на части пробы, предназначенной для анализа нефтепродуктов и других не смешивающихся с водой веществ, не допускается. В ближайшей лаборатории проводятся экстракция и последующее разделение экстракта, передаваемого на анализ. Целесообразно разделять пробу (экстракт) на три части, одна из которых (арбитражная) хранится в течение допустимого времени до получения результатов параллельных анализов.

Сосуды, содержимое которых консервируют различными реагентами, как правило, полностью не заполняют, если консервант не внесен заранее.

Если для определения различных компонентов пробы требуются различные способы консервации, то пробы отбирают в разные сосуды и проводят консервацию, необходимую для каждого из определяемых компонентов.

Пробы донных отложений отбирают с использованием пробоотборника из нержавеющей стали.

Подготовка емкостей для отбора проб

Емкости для отбора проб должны быть тщательно промыты, чтобы свести к минимуму возможные загрязнения пробы. Тип применяемого для промывки вещества выбирают в зависимости от определяемых показателей и материала емкости.

Новую стеклянную посуду ополаскивают раствором моющего средства для удаления пыли и следов упаковочного материала с последующей промывкой дистиллированной или деионизованной водой. Посуду заполняют 1 моль/дм³ раствором азотной или хлороводородной кислоты и выдерживают не менее суток, затем тщательно ополаскивают дистиллированной или деионизованной водой.

При определении фосфатов, кремния, бора и поверхностно-активных веществ для промывки емкостей не допускается использовать растворы моющих средств.

Ранее использованные стеклянные емкости моют хромовой смесью, тщательно ополаскивают водой, обрабатывают водяным паром, затем ополаскивают дистиллированной или деионизованной водой и сушат струей осушенного воздуха. Допускается использовать вместо хромовой смеси концентрированную серную кислоту. Нельзя применять хромовую смесь для емкостей, используемых для отбора и хранения проб, предназначенных для определения хрома.

Пластмассовые емкости ополаскивают ацетоном, разбавленной хлороводородной кислотой, тщательно промывают водой, ополаскивают дистиллированной или деионизованной водой и сушат струей воздуха.

Для отбора проб, предназначенных для определения органических веществ, применяют только стеклянные емкости предпочтительно коричневого стекла. Емкости моют раствором моющего средства, тщательно ополаскивают дистиллированной или деионизованной водой, сушат в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 2 ч и охлаждают, затем ополаскивают дистиллированной или деионизованной водой и окончательно сушат струей очищенного воздуха или азота.

Транспортировка и хранение проб воды

Сосуды для транспортировки и хранения проб

Основными требованиями к сосудам для хранения проб являются достаточный объем и обеспечение неизменности состава

пробы. Рекомендуемые материалы для изготовления сосудов, содержащих пробы определенного назначения – по ГОСТ 31861-2012 [9].

Для уменьшения влияния света на пробу используются непрозрачные или затемненные сосуды. Следует учитывать, что окрашенные сорта стекол содержат больше примесей, чем неокрашенные, особенно если необходимо определять малые концентрации веществ.

В качестве емкостей для транспортирования и хранения используются съемные контейнеры пробоотборных устройств, сосуды с притертыми пробками или плотно завинчивающимися крышками. Емкости с закручивающимися крышками должны быть снабжены инертными прокладками. Не допускается применять резиновые прокладки и смазку, если емкость предназначена для отбора проб с целью определения органических и микробиологических показателей.

Допускается применение корковых или резиновых пробок, если исследуемая проба не содержит ртуть, серебро, озон, органические вещества, не требуется определения БПК и ХПК и если применяемая методика не содержит специальных указаний. Корковые пробки сначала кипятят в дистиллированной воде, а резиновые – в 20 % растворе щелочи, затем в 5 % растворе хлороводородной кислоты в течение 20–30 мин., затем их нужно тщательно ополоснуть дистиллированной водой. Чистые пробки хранят в стеклянных банках с притертыми пробками.

Если резиновые и корковые пробки не прошли предварительную обработку, их следует обернуть полиэтиленовой пленкой или иными полимерными материалами.

Хранение и консервация проб

Хранение проб без изменения их состава и свойств возможно только для ограниченного числа показателей и только в течение определенного времени.

На месте отбора проб проводят измерение температуры воды, температуры окружающего воздуха, визуальный осмотр места отбора и отобранной пробы. Если позволяют условия, для питьевой воды на месте отбора проб проводят определение таких показате-

телей, как запах, привкус, рН, мутность, остаточный хлор, остаточный озон, растворенный кислород, щелочность, оксид углерода (IV) и электропроводность.

Для воды, расфасованной в емкости (бутилированной воды), сроки и температурные условия хранения должны соответствовать требованиям, указанным в нормативной документации на готовую продукцию.

Для хранения проб, содержащих светочувствительные ингредиенты (включая морские водоросли), применяют емкости из светонепроницаемого или фотохимически неактивного стекла с последующим размещением их в светонепроницаемую тару на весь период хранения пробы.

Для предупреждения процессов, приводящих к изменению состава проб, или сведения их к минимуму следует применять консервацию, хранение проб в темноте, охлаждение, замораживание. Выбор способа консервации пробы от момента завершения отбора до начала анализа проб зависит от свойств определяемого показателя, особенностей последующего метода анализа, сроков доставки проб в лабораторию. Пробы, предназначенные для биотестирования, не консервируются.

Для консервации проб используются кислоты, щелочи, органические растворители и другие реактивы в установленных количествах. Применяются реактивы квалификации не ниже химически чистых («х. ч.»).

Охлаждение пробы до 2–5 °С и хранение ее в темноте в большинстве случаев достаточно для сохранения неизменности состава пробы в течение небольшого отрезка времени до начала анализа. Охлаждение целесообразно применять совместно с добавлением консервантов.

Замораживание до температуры –20 °С применяют с целью увеличения продолжительности хранения пробы. При этом контролируют способ замораживания и оттаивания пробы для возврата ее к исходному состоянию после оттаивания. При замораживании проб применяют емкости из полимерных материалов (например,

из поливинилхлорида). Пробы, предназначенные для микробиологических анализов и определения летучих органических веществ, замораживанию не подлежат.

Замораживание способно вызвать физико-химические изменения (например, образование осадка или потери растворенных газов, деполимеризацию многоатомных кислот) при замораживании и оттаивании, поэтому его следует применять с осторожностью. Для замораживания применяются полиэтиленовые сосуды, которые заполняются не более чем на 80 %.

Для консервации проб применяют:

- кислоты;
- щелочные растворы;
- органические растворители;
- биоциды;
- специальные реактивы для определения некоторых показателей (например, кислорода, цианидов, сульфидов).

Не допускается применять для консервации:

- хлорид ртути и фенилацетат ртути из-за их токсичности;
- консерванты, содержащие вещества (ионы, элементы), подлежащие определению в отобранной пробе;
- серную кислоту для проб, предназначенных для определения кальция, стронция, бария, радия, свинца;
- хлороводородную кислоту для проб, предназначенных для определения серебра, таллия, свинца, висмута, ртути, сурьмы;
- азотную кислоту для проб, предназначенных для определения оловоорганических соединений, нитратов и нитритов.

При консервации используемое вещество добавляют в пустую емкость до отбора проб, непосредственно в емкость с пробой после ее отбора или в аликвоту пробы, если из одной емкости анализируют пробу на разные показатели.

Добавление консервантов учитывают при определении показателя и при обработке результатов определений. Если при добавлении консерванта изменение объема пробы не превышает 5 %, то при определениях можно пренебречь соответствующим разведением.

Консерванты предварительно испытывают на возможность дополнительного внесения ими загрязнений и сохраняют их в достаточном количестве для проведения контрольных испытаний.

Примеры способов консервирования и хранения проб воды, отобранных для определения различных показателей, приведены в табл. 10.

Пробы вод подвергаются фильтрованию (отстаиванию) или центрифугированию:

- при определении содержания взвешенных веществ;
- определении растворенных форм веществ;
- раздельном определении растворенных и взвешенных форм (например, при оценке эффективности очистки от растворенных веществ);
- биотестировании;
- определении общей минерализации (солесодержание, электропроводность), ионов основного состава (хлоридов, сульфатов и других), жесткости и других общих свойств;
- наличии специальных указаний в применяемой методике измерений.

Фильтр должен быть тщательно промыт перед применением, а при необходимости стерилизован, быть совместимым с методом определения показателя и не должен вносить дополнительных загрязнений.

При определении содержания газов и других неустойчивых компонентов фильтрование не допускается.

В случаях, если фильтрование не проведено на месте отбора пробы или анализу подлежит натуральная проба, в лаборатории перед выполнением анализа проводится гомогенизация пробы.

Подготовка проб воды к анализу

Соосаждение

Это процесс загрязнения осадка веществами, которые должны были бы полностью оставаться в растворе, так как они в условиях осаждения растворимы. К примеру, если на раствор, содержащий смесь BaCl_2 с FeCl_3 , подействовать серной кислотой, то

Способы консервации проб воды

Определяемый показатель	Способ консервации и количество консерванта на 1 дм ³ воды	Максимальное время хранения пробы	Особенности отбора и хранения проб
Активный хлор	Не консервируют	Несколько минут	–
Аммиак и ионы аммония	Не консервируют	2 ч	–
	То же	Сутки	Хранить при 4 °С
	2–4 см ³ хлороформа или 1 см ³ концентрированной Н ₂ SO ₄	1–2 суток	–
Биохимическое потребление кислорода (БПК)	Не консервируют	3 ч	Отбирать только в стеклянные бутылки
	То же	Сутки	Хранить при 4 °С
Взвешенные вещества	Не консервируют	4 ч	Перед анализом взболтать
Вкус и привкус	Не консервируют	2 ч	Отбирать только в стеклянные бутылки
Водородный показатель (рН)	Не консервируют	При отборе пробы	–
	То же	6 ч	В бутылки не оставлять пузырьков воздуха, предохранять от нагревания

Продолжение табл. 10

Определяемый показатель	Способ консервации и количество консерванта на 1 дм ³ воды	Максимальное время хранения пробы	Особенности отбора и хранения проб
Железо общее	Не консервируют	4 ч	–
	3 см ³ концентрированной HCl (до pH 2)	2 суток	–
Запах	Не консервируют	2 ч	Отбирать только в стеклянные бутылки
Кальций, карбонаты, гидрокарбонаты, общая жесткость	Не консервируют	2 суток	–
	Не консервируют	В день отбора	–
Тяжелые металлы (медь, свинец, цинк)	3 см ³ HNO ₃ (до pH 2)	3 суток	–
	То же	Месяц	Хранить при 4 °С
Нефтепродукты	Не консервируют	В день отбора	Отбирать в стеклянные бутылки, для анализа используют весь объем пробы
	2–4 см ³ хлороформа	5 суток	–
	Экстракция на месте отбора	Месяц	–

Продолжение табл. 10

Определяемый показатель	Способ консервации и количество консерванта на 1 дм ³ воды	Максимальное время хранения пробы	Особенности отбора и хранения проб
Нитраты, нитриты	Не консервируют	2 ч	—
	2–4 см ³ хлороформа	3 суток	Хранить при 4 °С
Окисляемость бихроматная (ХПК)	Не консервируют	4 ч	—
	10 см ³ Н ₂ SO ₄	Сутки	Хранить при 4 °С
Окисляемость перманганатная	Не консервируют	4 ч	—
	50 см ³ раствора Н ₂ SO ₄ (1 : 3)	Сутки	Хранить при 4 °С, при определении учитывать количество прибавленной кислоты
Поверхностно-активные вещества (ПАВ)	Не консервируют	В день отбора	Хранить при 4 °С
	2–4 см ³ хлороформа	1–2 суток	—
Прозрачность	Не консервируют	4 ч	—
Растворенный кислород, сероводород, сульфиды	Не консервируют	Сутки	Отбирать в отдельные склянки и фиксировать на месте отбора

Определяемый показатель	Способ консервации и количество консерванта на 1 дм ³ воды	Максимальное время хранения пробы	Особенности отбора и хранения проб
Сухой остаток	Не консервируют	В день отбора	–
	2 см ³ хлороформа	1–2 суток	–
Фенолы	Не консервируют	В день отбора	Отбирать в стеклянные бу- тыли
	4 г гидроксида натрия	1–2 суток	Хранить при 4 °С
Фториды	Не консервируют	7 суток	Отбирать в полиэтилено- вую посуду
Сульфаты, хлориды	Не консервируют	7 суток	–

вместе с BaSO_4 частично осаждается и Fe (III) . В этом можно убедиться, прокалив отфильтрованный осадок: остаток оказывается не чисто белым, а окрашенным в коричневатый цвет из-за присутствия оксида железа (III), образующегося при прокаливании.

Увлечение осадком посторонней растворимой примеси может быть обусловлено явлениями окклюзии и адсорбции. В первом случае сосажденные примеси находятся внутри частиц осадка, во втором загрязняющее вещество находится на поверхности твердой фазы, которая в данном случае является адсорбентом.

При анализе объектов окружающей среды сосаждение аналита с каким-либо подходящим коллектором (носителем) применяют в том случае, когда его концентрация настолько мала, что осаждение в его простой форме нельзя применить, даже если осадок имеет очень низкую растворимость. В качестве коллекторов обычно используют различные осадки с хорошо развитой поверхностью (диоксид марганца, гидроксиды железа и алюминия и т. д.). Иногда используют и смешанные коллекторы: к примеру, групповое концентрирование Be , Bi , Cd , Co , Ni , Pb и Zn из природных вод осуществляют с помощью смешанного коллектора – гидроксидов магния и железа. Метод сосаждения микрокомпонентов с коллектором часто используют при анализе пресных, морских и сточных вод.

Основные требования к коллектору:

- способность осаждать следы вещества достаточно полно;
- коллектор не должен мешать конечному определению микрокомпонента;
- возможность удаления коллектора при необходимости (например, сульфиды ртути и мышьяка могут быть удалены испарением при прокаливании).

Однако такие коллекторы практически не применяются вследствие токсичности исходных веществ и токсичности паров при удалении коллектора.

Особенно удобны в качестве коллекторов для концентрирования следов металлов органические соосаждители, с которыми микрокомпоненты сосаждаются в виде различных соединений (хелатов, ионных ассоциатов и т. д.). Применение органических коллекторов позволяет практически полностью извлекать следы элементов

из очень разбавленных растворов. Кроме этого, в данном случае коллектор может быть легко удален озолением осадка или кислотной минерализацией («мокрое сожжение»).

К основным преимуществам метода соосаждения относят следующие:

- высокая степень концентрирования: при содержании в пробе аналита 10^{-9} – 10^{-6} г/дм³ коэффициент концентрирования достигает 10^3 , степень извлечения – более 90 %;

- простота аппаратного оформления.

Недостатком соосаждения является длительность процесса.

Экстракция

Это метод разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. В большинстве случаев используют системы, где одна фаза – водный раствор, а другая – не смешивающийся с водой органический растворитель (чаще всего – бензол, толуол, хлороформ, диэтиловый эфир, циклогексан, четыреххлористый углерод, этилацетат, кетоны, карбоновые кислоты и т. д.).

Органический растворитель в экстракционных процессах может или непосредственно взаимодействовать с веществом в водной фазе, образуя экстрагируемое соединение, или служить средой, в которой растворен тот или иной органический реагент, вступающий в химическую реакцию с веществом в водной фазе с образованием экстрагируемого соединения. Этот реагент называется экстракционным реагентом, а вся система в целом, которая используется для экстракции вещества из водной фазы, – экстрагентом. Так, раствор 8-оксихинолина в хлороформе – экстрагент, 8-оксихинолин – экстракционный реагент.

Операция экстракции достаточно проста. В лабораторной практике ее проводят в делительной воронке, в которой фазы перемешиваются вручную или встряхиванием на механическом вибраторе (так называемая периодическая экстракция). Периодическую экстракцию используют при сравнительно высоких коэффициентах распределения металлов (обычно для этого достаточно однократной экстракции).

Для систем с небольшими коэффициентами распределения применяют многоступенчатую (непрерывную) экстракцию, которую осуществляют в специальных аппаратах – автоматических экстракторах. При экстракции через водный раствор постоянно пропускают (пробулькивают) свежие порции экстрагента. Непрерывность процесса, несмотря на малое значение коэффициента распределения в такой экстракционной системе, позволяет полностью извлечь отделяемый компонент.

Основные требования, предъявляемые к экстрагентам:

1. Высокая степень извлечения аналита или группы аналитов.
2. Экстрагент не должен вступать с определяемыми компонентами в химические реакции.
3. Малая растворимость экстрагента в воде.
4. Высокая температура кипения (выше 50 °С).
5. Возможно более высокая разница плотностей экстрагента и исследуемого раствора.
6. Экстрагент должен быть достаточно чистым или должен существовать простой способ его очистки (это могут быть методы перегонки, промывки, удаления примесей сорбцией и др.).

В качестве недостатков экстракции как метода предварительного разделения и концентрирования можно отметить следующие:

1. Длительность экстракционного разделения и концентрирования.
2. Необходимость использования токсичных растворителей.
3. Во многих случаях – трудность разделения водной и органической фаз вследствие образования устойчивой эмульсии.

Достоинством метода является его универсальность, поскольку экстракция приложима практически ко всем элементам. Метод экстракции прост в техническом исполнении, легко поддается автоматизации.

Жидкостная экстракция – это наиболее широко применяемый способ извлечения и концентрирования пестицидов, полиароматических углеводородов, нефтепродуктов, фенолов и их производных из водных растворов. Для извлечения хлорорганических пестицидов используют неполярные углеводороды: *n*-гексан или петро-

лейный эфир, который представляет собой смесь пентанов и гексанов, выделяемую из легких фракций нефти и попутных нефтяных газов. Для того чтобы количественно выделить пестициды из пробы воды объемом 1–3 дм³, достаточно провести три последовательные экстракции, используя объемы экстрагента, равные 75, 50 и 50 см³.

Экстракция широко используется для разделения и концентрирования неорганических соединений. В зависимости от природы экстрагируемого соединения различают несколько типов экстракционных систем:

1. *Молекулярные соединения.* К ним относятся соединения с ковалентными связями типа AsCl_3 , OsO_4 , I_2 , HgCl_2 , некоторые газы. В данном случае экстрагируемые соединения ни с одним из растворителей не образуют химических соединений. Общим для них является плохая растворимость в воде. Распределение таких соединений между фазами определяется переносом вещества под действием ванн-дер-Ваальсовых сил и гидрофобными взаимодействиями.

2. *Внутрикомплексные соединения (ВКС, нейтральные хелаты)* – соединения катионов металлов с органическими полиденатными реагентами (дитизон, 8-оксихинолин, купферон, диметилглиоксим и т. д.). ВКС распределяются как простые ковалентные молекулы, но в то же время существует множество побочных реакций, протекающих как в органической, так и в водной фазах и усложняющих процесс разделения.

Экстракция в виде хелатов имеет наибольшее распространение в практике аналитического контроля. Основным недостатком экстракции хелатов является неселективность многих из распространенных комплексообразующих реагентов. Селективность разделения может быть улучшена путем создания определенных условий экстракции (рН, маскирование и т. д.).

3. *Ионные ассоциаты (ионные пары)* – соли, образованные крупными катионами и крупными анионами. К числу первых относятся катионы тетрафениларсония $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$, тетрафенилфосфония $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$, комплексные катионы металлов, к примеру, фенан-

тролинат железа Fe(Phen)_3^{2+} , катионы основных красителей и некоторых органических оснований и т. д., а к числу вторых – анионы неорганических кислот: ClO_4^- , MnO_4^- , ReO_4^- , PF_6^- , анионы ацидо-комплексов типа FeCl_4^- , GaCl_4^- , SbCl_6^- .

Экстракция ионных ассоциатов происходит быстро и идет из сильноокислых растворов. Степень извлечения увеличивается с увеличением концентрации ионов, образующих ионную пару. Таким образом, данный вариант подходит для экстрагирования больших количеств элементов (основы или макрокомпонента), а примеси остаются в водной фазе. В отличие от разделения компонентов осаждением труднорастворимых соединений, осложняемого явлением соосаждения примесей, при экстракции проявление со-экстракции наблюдается очень редко, что действительно дает возможность отделять матричные компоненты проб.

Экстракция позволяет отделять микрокомпоненты от макрокомпонента (матрицы) двумя способами: при одном из них экстрагируют микрокомпоненты, при другом – матрицу, а примеси остаются в водной фазе. В общем случае экстракция микропримесей более удобна, так как при этом происходит более полное их отделение от основного вещества, но она требует более высокой степени чистоты реагентов. Объектами для микроэкстракции являются природные и сточные воды. Например, при определении кобальта, меди, железа, никеля, свинца и цинка в морской воде их экстрагируют раствором пирролидиндитиокарбамата аммония в метилизобутилкетоне с последующим атомно-абсорбционным анализом экстракта. Примеры экстрагентов, используемых для определения различных аналитов в питьевых, природных и сточных водах, приведены в табл. 11.

Сорбция

Сорбция (твердофазная экстракция – ТФЭ) – простой и эффективный метод пробоподготовки, предложенный более 20 лет назад, является удобным, недорогим и быстрым способом извлечения загрязнений из воды, альтернативным методу жидкостной экстракции. Сорбционные методы концентрирования основаны на различном

Использование экстракции в анализе вод

Определяемое вещество	Объект	Экстрагент
Формальдегид	Питьевая вода, поверхностные и подземные воды, сточные воды	Гексан
Хлорорганические пестициды	Питьевая вода	Гексан
Анионные ПАВ	Питьевая вода, поверхностные и подземные воды	Хлороформ
Свинец, цинк, серебро	Питьевая вода	Дитизон
Молибден	Питьевая вода	Изоамиловый спирт + четыреххлористый углерод (1 : 1)
Жиры	Природные и очищенные сточные воды	Четыреххлористый углерод
Нефтепродукты	Природные и сточные воды	Гексан, пентан, петролейный эфир

поглощении растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями (сорбентами). В неорганическом анализе чаще всего сорбцию проводят в системе твердое тело – жидкость.

По различию в механизме взаимодействия вещества с сорбентом выделяют физическую или молекулярную сорбцию и хемосорбцию. Как правило, на практике в чистом виде рассматриваемые механизмы не встречаются, обычно они действуют в сочетании.

Сорбция может осуществляться в различных режимах: статическом и динамическом. При концентрировании веществ в статических условиях сорбцию микрокомпонентов выполняют погружением сорбента в раствор пробы. Для увеличения скорости процесса

раствор перемешивают с использованием механических перемешивающих устройств (шейкеров) или с помощью ультразвука. Таким образом, в данном случае достигается однократное распределение компонентов между фазами. Процесс идет обычно до достижения равновесия сорбции. По этой причине для разделения компонентов смеси данным способом необходимо, чтобы они сильно различались по способности распределяться между фазами (разница в коэффициентах распределения разделяемых компонентов должна быть высокой).

После проведения сорбции концентрат отделяют от раствора декантацией или фильтрованием и после промывания десорбируют микрокомпоненты. В ряде случаев возможно растворение или озоление сорбента. Этот вариант обычно реализуется при использовании дешевых сорбционных материалов, например, некоторых марок кремнеземов, древесных опилок, отходов пищевых производств. Непосредственное определение аналита в фазе сорбента возможно с использованием атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с термической атомизацией, рентгенофлуоресцентного или нейтронно-активационного методов анализа.

Динамическое концентрирование осуществляют путем фильтрации анализируемого раствора через неподвижный слой сорбента. В зависимости от объема пробы воды и природы анализируемого вещества сорбция может быть проведена либо на картридже (патроне, заполненном сорбентом), либо на мембранных дисках. Таким образом, данный способ основан на многократном распределении компонентов смеси между фазами. Это очень простой прием концентрирования, однако для осуществления количественного разделения компонентов необходима не только значительная разница в коэффициентах распределения разделяемых компонентов, но и высокая скорость протекания сорбции. Для достижения максимального извлечения микрокомпонентов необходимо обеспечить невысокую скорость пропускания раствора через патрон с сорбентом или повторять операцию несколько раз. С другой стороны, скорость прохождения раствора через слой сорбента должна обеспечивать необходимую экспрессность аналитических операций.

Динамичность процесса сорбции, обеспечиваемая многократностью актов сорбции – десорбции разделяемых компонентов в потоке подвижной фазы, обеспечивает более высокую эффективность динамического способа концентрирования по сравнению со статическим и позволяет достичь четкого разделения сложных смесей. Десорбцию аналитов осуществляют путем пропускания соответствующих растворов через патрон с сорбентом.

Для концентрирования микрокомпонентов используют разнообразные сорбенты на органической и неорганической матрице. Основные требования, предъявляемые к таким материалам:

- высокая сорбционная емкость;
- селективность;
- возможность легкой регенерации сорбента;
- химическая и механическая устойчивость.

Из неорганических сорбентов наиболее широкое распространение получили гидратированные оксиды, сульфиды, фосфаты поливалентных металлов (кремния, титана, олова, циркония), соли гетерополиоксидов. Достоинствами таких материалов является устойчивость к нагреванию, радиационному излучению, органическим растворителям, во многих случаях – высокая избирательность. К их основным недостаткам следует отнести не всегда высокую емкость и плохую воспроизводимость сорбционных свойств от партии к партии.

В качестве примеров использования таких сорбентов в анализе объектов окружающей среды можно отметить выделение микроколичеств Ga, In, Ge, Mo, V, W и U из морской воды с использованием в качестве сорбента гидратированного оксида титана с последующим анализом концентрата методом атомно-эмиссионной спектроскопии и микроколичеств P, As и W с использованием оксида алюминия с последующим определением нейтронно-активационным методом.

Очень хорошими сорбентами являются активные угли и графитированные сажи, имеющие чрезвычайно развитую микро- и макропористость. Широкое применение таких материалов в анализе воды для концентрирования органических соединений ограничивается

трудностью достижения полноты десорбции (особенно в случае активного угля), реакционной способностью по отношению к некоторым классам соединений.

Очень часто на активных углях сорбируют комплексы ионов металлов с различными хелатообразующими реагентами, которые подбираются таким образом, чтобы сорбция макрокомпонента была значительно меньше сорбции микрокомпонентов. Эффективность концентрирования в данном случае определяется константами устойчивости и природой комплексных соединений, строением лиганда, зарядом металла-комплексобразователя. Этот прием может быть осуществлен как непосредственным введением реагента в анализируемый раствор, так и путем закрепления реагента на активном угле. В качестве примера использования сорбции хелатов на углях можно привести групповое концентрирование микроколичеств железа, меди, цинка, кадмия, хрома, ртути, марганца, никеля, кобальта, свинца, рения и т. д. из природных вод после перевода их в комплексные соединения с дитизоном, 8-оксихинолином, дифенилкарбазидом и последующим фильтрованием раствора через бумажный фильтр, покрытый активным углем. Металлы извлекаются количественно, коэффициент концентрирования составляет около 10^4 . Металлы можно определять после десорбции их азотной кислотой атомно-абсорбционным и фотометрическим методами.

Очень широко для разделения и концентрирования различных элементов из водных объектов используются различные природные и синтетические полимерные материалы. Из природных полимеров отдельно стоит отметить полисахарид – целлюлозу. Например, ее используют для концентрирования микроколичеств кадмия, меди и свинца из природных вод с последующим атомно-абсорбционным определением. Такой метод концентрирования отличается простотой, поскольку целлюлозные фильтры с сорбированными на них микрокомпонентами без дополнительной очистки можно анализировать методом рентгенофлуоресцентного анализа.

В анализе используют также сорбенты на основе полиуретановых пен – высокопористых материалов с высокой удельной

поверхностью. После сорбции выделение примесей проводят, растворяя пену в горячей азотной кислоте.

Органические вещества извлекают из водных объектов при помощи макропористых полимерных сорбентов (амберлитов ХАД, тенаксов, хромосорбов серии 100, порapakов Q, полисорбов), синтетических ионитов, полипропиленовых и фторопластовых материалов. Такие материалы характеризуются большой сорбционной емкостью, гидрофобностью, легкостью проведения десорбции. Особенно широко для этих целей применяют амберлиты ХАД-2 и ХАД-4 (сополимеры стирола и дивинилбензола), ХАД-7 и ХАД-8 (сополимеры метакрилата и дивинилбензола). Степень извлечения многих фенолов, пестицидов, фталатов, ПАУ и ПХБ с помощью амберлитов типа ХАД может достигать 90–100 %. Однако при работе с такими сорбентами необходимо учитывать возможность загрязнения воды продуктами их деструкции. По этой причине сорбенты перед использованием тщательно очищают, но и после этого они могут загрязнять концентраты следами бензола, толуола, полизамещенных бензолов. Активный хлор, содержащийся в воде, способен реагировать с амберлитами ХАД, таким образом, продукты реакции загрязняют пробу.

Сорбция ионов металлов комплексобразующими и ионообменными материалами

Комплексобразующие сорбенты – это полимерные органические или неорганические соединения, на которых тем или иным способом закреплены группы или реагенты, способные взаимодействовать с ионами металлов или с другими веществами, которые присутствуют в растворе.

Способ закрепления может быть основан как на сорбции молекул исходного реагента на матрице, так и на их ковалентном взаимодействии с образованием полимера новой структуры, содержащего реакционноспособные фрагменты исходного индивидуального реагента. Считают, что в первом случае происходит иммобилизация органических реагентов на твердой основе, а во втором – образование нового полимерного соединения.

Комплексообразующие сорбенты как модифицированные органические реагенты

Устоявшегося определения, что такое модифицированный реагент, до сих пор нет. С. Б. Саввин и др. [10] считают, что модифицирование – это целенаправленное изменение свойств, не связанное с образованием новых индивидуальных химических соединений. В соответствии с этим подходом реагенты, в которые введены новые заместители, считаются новыми реагентами по сравнению с прототипом даже в том случае, если совершенно не затронута функционально-аналитическая группа реагента.

В то же время к модифицированным органическим реагентам (ОР) относятся различные соли, ионные или иные ассоциаты ОР с другими органическими и неорганическими соединениями, образовавшиеся за счет электростатической, водородной связи или гидрофобного взаимодействия. Модифицирование ОР происходит и при их солюбилизации в различных видах наноразмерных организованных систем, которые играют роль нанореакторов при различных аналитических определениях.

С точки зрения вышеупомянутых авторов, один из основных признаков модифицированных реагентов – это обратимость операции модифицирования. При изменении условий, например при подкислении или разбавлении раствора, замене растворителя и т. п., соединение распадается на исходные компоненты.

Иммобилизованные ОР

Закрепление ОР на поверхностных слоях или в объеме твердой фазы (матрицы) называют иммобилизацией. Этот термин пришел в аналитическую химию из биохимии.

Если в результате какие-либо свойства вещества изменяются (а это и является целью иммобилизации в аналитической химии), то данное иммобилизованное вещество одновременно можно считать и модифицированным. Можно полагать, что иммобилизация – частный случай модифицирования [10].

Способ закрепления ОР на твердых матрицах может быть основан как на сорбции молекул исходного реагента на матрице, так и на их ковалентном взаимодействии с образованием полимера

новой структуры, содержащего реакционноспособные фрагменты исходного индивидуального реагента. Можно полагать, что в первом случае происходит иммобилизация ОР на твердой основе, а во втором – образование нового полимерного соединения.

Примеры иммобилизации на твердой основе многочисленны. Прием заключается в сорбции на подходящем ионите обычных органических реагентов, содержащих сульфо- или иные солеобразующие группы. Функционально-аналитические группы (ФАГ) в сорбированных молекулах реагентов не теряют способности к комплексообразованию. В качестве твердой основы используют самые разнообразные матрицы: полимеры линейного и сетчатого строения, пенополиуретаны, активированный уголь, силикагели и т. д.

*Гидрофобизированные кремнеземы
и капиллярные колонки,*

модифицированные комплексообразующими реагентами

Серия работ Е. И. Моросановой с сотр. [11; 12] посвящена нековалентному модифицированию гидрофобизированных силикагелей (СГ) органическими реагентами. Изучена иммобилизация на обращенно-фазовых силикагелях с алкильными (СГ-С1, СГ-С8, СГ-С16), нитрильными (СГ-CN) и фенильными (СГ-Ф) группами, а также в капиллярных колонках с гидрофобной внутренней поверхностью реагентов следующих классов: гидроксихинолинов, оксимов, β-дикетонов, азосоединений, производных трифенилметана и ксантона и др. Гидрофобизирование внутренней поверхности капиллярных колонок осуществляли следующим образом: после химического травления внутреннюю поверхность трубок модифицировали кремнийорганическими соединениями (диметилхлорсиланом, метилгексилхлорсиланом, дифенилдихлорсиланом) и их полимерными аналогами. Все изученные реагенты хорошо удерживаются на «фенильных» гидрофобных поверхностях, по-видимому, за счет неспецифических π-π-взаимодействий между ароматическими системами реагентов и поверхности.

Наиболее прочно иммобилизованные реагенты закрепляются в том случае, если они находятся в молекулярной форме. Сорбенты можно использовать от 20 до 100 циклов.

Условия количественной сорбции ионов металлов практически совпадают с оптимальными условиями взаимодействия металлов с иммобилизованными реагентами в растворах. Это позволяет использовать накопленный огромный материал по комплексообразованию ОР с ионами металлов в растворах, в том числе в экстракционном варианте.

Предложено получать смешанные сорбенты путем модифицирования гидрофобизированных поверхностей смесями комплексообразующих реагентов с разными наборами донорных атомов. Обеспечить элюирование нужного металла первым можно простым изменением соотношения комплексообразующих реагентов в модифицирующем растворе.

Одним из путей повышения селективности иммобилизованных сорбентов является применение обменной сорбции. Закрепленный на матрице реагент обрабатывают раствором иона металла, образующего менее прочный комплекс, после чего используют для выделения металла, способного более прочно связываться с реагентом. Этот прием можно считать заимствованным из теории экстракционных процессов. Преимуществом сорбционного варианта является отсутствие применения органических растворителей.

Модифицированные аналитическими реагентами ксерогели кремниевой кислоты

Нековалентная иммобилизация ОР в ксерогели кремниевой кислоты в России в последние десятилетия детально проработана в работах Е. И. Моросановой [11]. Автором разработан новый способ получения порошков ксерогелей кремниевой кислоты с заданной удельной поверхностью, диаметром пор, концентрацией иммобилизованного реагента. Типы использованных ОР те же, что и на гидрофобизированных поверхностях капиллярных колонок.

Получены данные об энергетических характеристиках и механизме гетерогенных реакций с участием новых сорбентов. Показано, что включение комплексообразующих реагентов различных классов в порошки ксерогелей кремниевой кислоты приводит к усилению их кислотно-основных свойств. По-видимому, это происходит из-за взаимодействия подвижных атомов водорода иммо-

билизованных соединений с силанольными группами в объеме матрицы ксерогелей. Образование комплексных соединений в ксерогелях кремниевой кислоты возможно при введении в систему либо комплексообразующего реагента, либо иона металла. Состав комплексов в ксерогелях соответствует составу комплексов в растворах. Ряды, определяющие прочность удерживания ионов металлов на иммобилизованных реагентах, аналогичны последовательностям изменения констант устойчивости комплексов в растворах, что позволяет прогнозировать аналитические свойства ОР, включенных в ксерогели. К рассмотрению взаимодействия неорганических и органических соединений с модифицированными ксерогелями привлечены общие представления о стадиях сорбционных процессов [11; 12]. Из последовательности этих стадий выделены лимитирующие стадии и проведена обработка полученных экспериментальных зависимостей уравнениями диффузионной и химической кинетики. Это дало возможность определить константы скорости для отдельных стадий.

Микроволновое излучение интенсифицирует все стадии гетерогенного процесса. Время, необходимое для достижения равновесия, уменьшается в 3–4 раза, при этом константы скорости диффузионных процессов увеличиваются почти вдвое.

Нековалентно модифицированные аналитическими реагентами кремнеземы получают достаточно просто. Они обладают достаточно высокой скоростью сорбции. Эти их качества позволяют считать, что они найдут применение при концентрировании ионов металлов при анализе различных типов вод. Достигаются высокие коэффициенты концентрирования (до 5,1). Высокая селективность достигается использованием селективных ОР, выбором условий, а также получением смешанных сорбентов и проведением обменной сорбции.

Комплексообразующие сорбенты на полимерных органических матрицах

Сорбция на комплексообразующих сорбентах отличается высокой эффективностью, если твердофазные соединения металлов имеют большую устойчивость и образуются с высокой скоростью.

При взаимодействии с ионом металла сорбент выступает в качестве лиганда. Таким образом, для обеспечения эффективности и селективности таких сорбентов нужно обеспечить возможность формирования функциональной группировки, необходимой для оптимального заполнения координационной сферы металла.

При создании новых сорбентов следует обратить внимание на основность гетероатомов функциональных групп и свойства концентрируемых форм элементов с точки зрения теории кислот и оснований Льюиса. Полезным будет также использование теории мягких и жестких кислот Пирсона. Часто при выборе комплексобразующих группировок стоит обратиться к имеющимся в аналитической литературе сведениям о свойствах мономерных аналитических реагентов.

Разработка новых сорбентов

При разработке новых комплексобразующих сорбентов имеет смысл учитывать несколько факторов:

1. Ожидаемое строение комплекса с мономерным лигандом.
2. Возможность сформировать для иона металла оптимальный координационный полиэдр.
3. Подвижность донорных атомов комплексобразующих групп, привитых на матрицу полимера.
4. Длину и конформационную подвижность спейсера – фрагмента, связывающего матрицу полимера с комплексобразующей группой.
5. Плотность расположения функциональных групп в полимере.

В случае модифицирования полимерной матрицы полидентатными лигандами, способными самостоятельно «насытить» координационную сферу элемента, требования высокой плотности расположения комплексобразующих групп и достаточной длины спейсера становятся менее жесткими, поскольку способность к комплексобразованию определяется лишь конформационной подвижностью привитого полидентатного лиганда.

Наблюдаемое снижение эффективности взаимодействия ионов металлов с привитыми группами, по сравнению с соответствующими мономерными реагентами в растворе, связано, в первую очередь,

с искажением образующегося координационного полиэдра. По мнению авторов [13], увеличение координационной подвижности донорных атомов функциональных групп сорбентов должно приводить к уменьшению стерических препятствий при образовании требуемой для данного элемента координационной сферы.

Комплексообразующие сорбенты ПОЛИОРГС – это серия полимерных ионообменников, содержащих комплексообразующие группы, синтезированных в ГЕОХИ АН СССР.

Сорбенты предназначены для селективного концентрирования благородных, редких и тяжелых металлов из растворов сложного состава для последующего их определения различными инструментальными методами.

Сорбенты содержат группы пиразолов, имидазолов, хинолинов, амидоксима, 2-меркаптобензотиазола, арсеназо и др. Сорбенты представляют собой гранулы, порошки, волокна и волокнистые «наполненные» материалы. Матрицы: пористые и гидрофильные сополимеры, целлюлоза, синтетические волокна и др.

«Наполненные» волокнистые сорбенты представляют собой слоистый материал из пористых тонких волокон (диаметр нити 30–40 мкм), внутри которых прочно удерживается тонкодисперсный ионообменник (наполнитель). Использовали волокна из полиакрилонитрила, а в качестве наполнителя – гранульные и порошкообразные сорбенты ПОЛИОРГС, которые предварительно измельчали до 5–10 мкм. Сорбционные свойства «наполненных» сорбентов определяются свойствами наполнителей. Малый размер частиц наполнителя и структура волокон обеспечивают исключительно хорошие фильтрующие свойства таких сорбентов. Коэффициенты распределения при сорбции составляют $n \cdot 10^3 - n \cdot 10^5$ см³/г. После концентрирования элементы можно определять непосредственно в сорбенте, а также в элюате или в остатке после разложения сорбента.

Ионообменники на основе модифицированных минеральных носителей

подавляющее большинство работ посвящено закреплению органических соединений на кремнеземе, что связано с его хорошей изученностью, легкостью модифицирования, доступностью.

Закономерности модифицирования, выявленные для кремнезема, могут быть распространены в первом приближении на другие оксидные носители.

Ионогенные группы не могут быть непосредственно закреплены на поверхности минеральных носителей вследствие нестабильности (в первую очередь гидролитической) связей Si-O-C , Si-N , Si-S , Si-O-S , Si-P , Si-O-P и т. д. Это определяет необходимость введения тем или иным образом связанного с поверхностью носителя органического «связующего» и уже на нем, за счет образования прочных ковалентных связей, закрепляются ионообменные группы. Из модификаторов поверхности кремнеземов легкодоступны только кремнийорганические производные аминов, в первую очередь γ -аминопропилтриэтоксисилан (торговая марка АГМ-9). Поэтому исследователи предпочитают первоначально закреплять на поверхности относительно простое и доступное кремнийорганическое соединение, а затем вводить в его состав требуемую ионообменную группу, используя известные реакции органического синтеза.

Реакции на поверхности обычно протекают с незначительными выходами, что приводит к наличию функциональных групп различной природы. При выборе метода синтеза ионообменника предпочтение следует отдать тому, при котором исходные, подвергаемые дальнейшим превращениям функциональные группы, а также полупродукты их превращения не обладают ионообменными свойствами.

Для концентрирования и разделения элементов наряду с гранульными или порошкообразными сорбентами применяют сорбенты волокнистой структуры. Основное преимущество их – высокая удельная поверхность. Они проявляют высокие кинетические свойства. Волокнистые сорбенты можно получить в виде волокна, фильтров, нетканого материала, ленты, что облегчает их практическое использование. Наряду с обычными волокнистыми сорбентами применяют также наполненные (композиционные) сорбенты, полученные формованием волокна из смеси волокнообразующего полимера и сорбента с комплексообразующими группами. Свойства таких сорбентов определяются наполнителем, в качестве которого

можно использовать гранульные или порошкообразные сорбенты. Такого вида сорбенты часто используются для концентрирования микроэлементов из природных вод. Для этой цели используют сорбенты на основе целлюлозных и синтетических волокон, а также фильтры, полученные прессованием хелатообразующих волокнистых сорбентов.

Например, для концентрирования урана применяют волокнистый целлюлозный сорбент с группами арсеназо (известнейшего органического реагента для определения урана, тория, циркония). Этот сорбент извлекает уран в интервале pH 5,0–8,7, что позволяет проводить концентрирование непосредственно из морской воды.

Золь-гель процесс в настоящее время широко используется для получения материалов с заданными свойствами. Золь-гель материалы характеризуются прочностью, термо- и фотостабильностью, многие из них оптически прозрачны. В аналитических целях чаще всего используют золь-гель материалы на основе оксида кремния. Пористая структура и удельная поверхность ксерогелей существенно зависят как от условия проведения золь-гель процесса, так и от условий высушивания. Для получения модифицированных золь-гель материалов можно использовать либо функционализированные алкоксисиланы, либо вводить закрепляемое соединение на стадии образования золя. Модифицированные аналитическими органическими реагентами золь-гель материалы используются для твердофазно-спектроскопических и тест-определений ионов металлов (например, в виде индикаторных трубок). На их основе могут создаваться спектроскопические и электрохимические сенсоры. Хорошие результаты были получены в газовой и жидкостной хроматографии при разделении органических веществ на капиллярных колонках, модифицированных ионообменными или гидрофобными золь-гель пленками.

Концентрирующие патроны ДИАПАК применяются для реализации сорбционных процессов в динамических условиях.

Патрон состоит из инертной полиэтиленовой или полипропиленовой оболочки, внутри которой помещается сорбент, плотно и равномерно упакованный между двумя пористыми фильтрами.

Иногда вместо одного патрона последовательно соединяют несколько патронов, наполненных одним и тем же или разными сорбентами. Использование тех или иных патронов определяется природой аналитов, их содержанием в пробе, свойствами матрицы. В трудных случаях приходится разбивать процесс ТФЭ-очистки на ряд подэтапов, причем на каждом из них применяют свои характерные пары патрон – элюент, выполняющие специфические задачи, например, предварительная очистка, концентрирование, тонкая очистка, фракционирование целевых компонентов и т. д.

Корпуса патронов ДИАПАК изготовлены из полипропилена и выпускаются в виде разъемных капсул с фиксированным слоем сорбента объемом 1 см³ (тип 1) или в виде колонок объемом 10 см³ (тип 2), частично заполненных сорбентом (обычно 3 см³).

Патроны типа 2 содержат в названии цифру 3 (ДИАПАК А-3, ДИАПАК АУ-3, ДИАПАК П-3), остальные патроны относятся к типу 1.

Работа с патронами включает две основные стадии: нанесение анализируемого раствора на патрон и элюирование интересующего компонента подходящим растворителем. Достижимое концентрирование определяется соотношением объема анализируемого раствора (обычно от 10 см³ до 1 дм³) и объема элюата (не более 1–2 см³). В результате концентрация анализируемого вещества повышается в 10–1000 раз. Кроме того, на этой стадии происходит отделение макроколичеств мешающих определению компонентов. Схема разделения компонентов в патроне ДИАПАК показана на рис. 8.

Среди преимуществ сорбции можно отметить следующие:

1. Высокая скорость проведения разделения и концентрирования по сравнению с классическими методами.

2. Не требует использования больших объемов токсичных органических растворителей, необходимых для типичной пробоподготовки с помощью жидкостной экстракции.

3. Для обработки проб большого объема требуется сравнительно малое количество сорбента и, как следствие, малый объем растворителя для последующей десорбции.

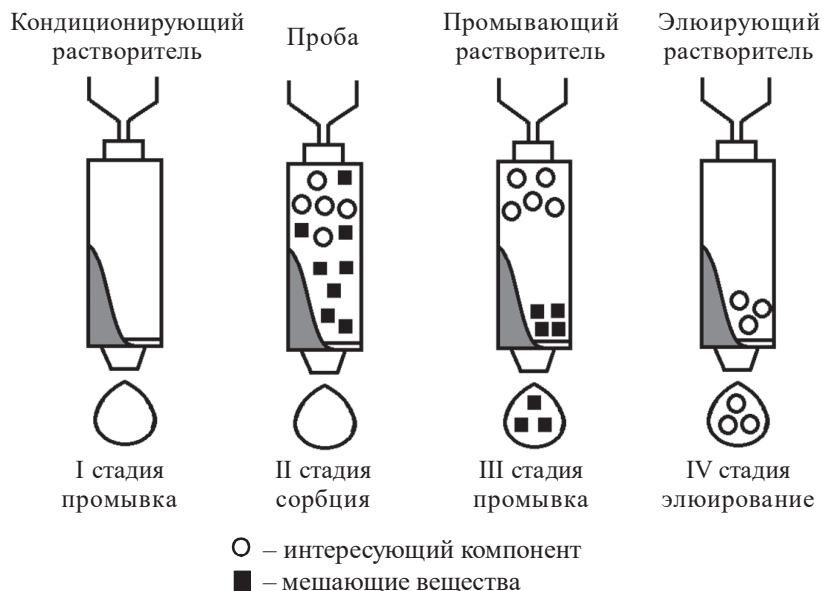


Рис. 8. Разделение компонентов раствора матрицы в патроне ДИАПАК

4. Существенно меньший риск загрязнения пробы по сравнению с жидкостной экстракцией.

5. Наличие более широких возможностей варьирования природы и силы специфических взаимодействий между сорбентом и анализируемой пробой, чем для метода жидкостной экстракции. Вследствие этого становится возможным более селективное выделение (или более тонкая очистка) аналита.

ПОЧВА

Показатели качества почв

Количественное и (или) качественное описание химического состояния почвы представляет собой химическую характеристику почвы. Количественное описание химических свойств почв и химических почвенных процессов осуществляют с помощью

разнообразных величин, или показателей химического состояния почв. В качестве показателей химического состояния почв рассматривают определяемые или расчетные величины, с помощью которых можно оценить химические свойства почвы или протекающие в ней химические процессы. Анализируя почву, находят уровни, или величины, показателей, характеризующих ее свойства и протекающие в ней химические процессы.

Показателями химического состояния почв являются, например, массовая доля гумуса в почве, pH водной или солевой почвенных суспензий, массовая доля подвижных соединений химических элементов в почве и многие другие. Величины этих показателей определяют, проводя химический анализ почв.

Почва имеет очень сложный химический состав. Содержание органических веществ в ней колеблется от менее 2 % до 20 % в болотистых почвах. Органические соединения подразделяют на негуминовые (неполностью разложившиеся остатки растений и животных, жиры и дубильные вещества, пектины и гемицеллюлозу, сахара и полисахариды) вещества и гумус.

Гумус – это смесь аморфных коллоидных веществ коричневого цвета. Гумус – основное органическое вещество почвы. Образуется он из тканей отмерших организмов. Содержит питательные вещества, необходимые высшим растениям: служит источником азота, фосфора, серы и микроудобрений для растений. Кроме того, гумус повышает обменную емкость почвы по катионам, воздухопроницаемость, фильтруемость, влагоемкость почвы и препятствует ее эрозии.

Гуминовые вещества на 35–92 % состоят из ароматических соединений (фенолов, хинонов, бензойных кислот и азотсодержащих гетероциклов), в остальном – из алифатических органических веществ (преимущественно полиэфиров).

В почве протекают сложные биологические, физико-химические и другие процессы. Одни виды микроорганизмов медленно окисляют оксид углерода (II), другие способствуют деградации стойких инсектицидов и т. д. При этом почва не способна так же быстро самоочищаться, как это происходит с водой или воздухом.

Почва является хорошим сорбентом многих веществ: пестицидов, тяжелых металлов и т. д. Последние очень прочно сорбируются почвенным гумусом с образованием труднорастворимых соединений, что приводит к их накоплению в почве.

Кроме того, в почве постоянно происходит миграция попадающих в нее веществ; при этом они могут переноситься на большие расстояния. Загрязняющие вещества могут переходить в воду, растения, организмы животных. Они могут переноситься водой (с грунтовыми и дождевыми водами) и ветром (с пылью). Вноситься загрязняющие вещества в почву могут с удобрениями, при поливе водой, из атмосферы в виде грубодисперсных фракций аэрозолей, со снегом и дождем. Степень загрязнения почв вредными веществами, распределение и перенос их на расстояние зависят от ряда факторов:

- мощности, характеристик и продолжительности работы промышленных предприятий (черной и цветной металлургии, энергетической, химической и нефтехимической промышленности);
- интенсивности движения транспорта;
- ландшафтно-геоморфологических условий (от сорбционной способности почвы, возможности движения воды в горизонте, значения pH и др.).

Система показателей химического состояния почв

Группа 1. Показатели свойств почв и почвенных компонентов

Подгруппы:

- 1) показатели состава почв и почвенных компонентов;
- 2) подвижности химических элементов в почвах;
- 3) кислотно-основных свойств почв;
- 4) ионообменных и коллоидно-химических свойств почв;
- 5) окислительно-восстановительных свойств почв;
- 6) каталитических свойств почв.

Группа 2. Показатели химических почвенных процессов

Подгруппы:

- 1) показатели направления и степени выраженности процесса;
- 2) показатели скорости процесса.

Размеры и объективность информации о химическом состоянии почв, получаемой по результатам их химических анализов, зависят от степени соответствия представлений исследователя о свойствах почв и механизмах почвенных процессов их реальному проявлению. Развитие представлений о химическом состоянии почв должно приводить к развитию и даже к изменению принципов интерпретации результатов их химических анализов. Объективная оценка процессов, происходящих в почве в природных условиях и в навеске почвы при ее обработке различными растворителями, поможет избежать ошибок в интерпретации результатов анализа почв.

В химическом анализе почв может быть использован практически любой из методов, которыми располагают аналитики. При этом измеряется либо непосредственно искомая величина показателя, либо величина, функционально с ней связанная. Например, концентрацию солей в жидких фазах насыщенных водой почвенных паст и степень засоления почв принято оценивать по величине удельной электропроводности фильтратов из паст. Этот прием используют потому, что легче определить удельную электропроводность раствора, чем концентрацию в нем солей. В лабораторной практике анализа почв используют классические химические и инструментальные методы.

Отбор проб почвы

Общие требования к отбору проб почв регламентированы в ГОСТ 17.4.3.01-83 [14]. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа описаны в ГОСТ 17.4.4.02-84 [15].

При отборе проб почвы принимают в расчет структуру почвы, неоднородность почвенного покрова, рельеф, климатический характер местности и особенности определяемых веществ. Проводят отбор на так называемых пробных площадках – частях исследуемой территории, характеризующихся сходными условиями с остальной территорией. Их закладывают так, чтобы не допустить искажения результатов анализа из-за влияния условий окружающей среды. Пробные площадки располагают, учитывая возможную неравномерность загрязнения, направление ветра, расстояние от источника загрязнения. При общем загрязнении почв пробные

площадки намечают по координатной сетке; при локальном загрязнении размечают ряд расходящихся концентрических окружностей вокруг источника загрязнения.

Размер пробной площадки, количество отбираемой пробы и ее вид определяются целью исследования. Обычно отбор проб проводят с 1–3 площадок площадью по 25 м². На каждой площадке отбирают по пять проб, используя метод конверта: четыре пробы по углам площадки и одну в центре. Иногда места отбора проб располагают по диагонали или другим способом так, чтобы соблюдалось основное требование: состав каждой пробы должен быть типичным для горизонтов (слоев) почвы на данном участке. В общем случае отбор проб проводят на разных глубинах, чтобы учесть изменение состава почвы в разных ее слоях (0–20, 20–40, 40–60 см). При изучении загрязненности поверхностного слоя почвы пробы берут только из верхнего горизонта. При исследовании загрязнений легкоподвижными примесями точечные пробы отбирают по генетическим горизонтам на всю глубину почвенного профиля. При определении веществ, распределяющихся по поверхности почвы (тяжелые металлы, нефть, нефтепродукты), точечные пробы массой до 200 г отбирают по слоям: на глубине 0–5 и 5–20 см.

Для отбора проб почв применяют почвенный бур (к плотничьему буру приваривают Т-образный кусок металла). Такое устройство позволяет отбирать пробы с глубины до 2 м. Если необходимо отобрать пробу с глубины до 10 м, используют мощные перфораторы. Отбирать пробы из пахотного слоя (20–25 см) можно с помощью лопаты или совка. Отобранные пробы упаковывают в тканевые мешочки. Для отбора точечных проб можно также использовать нож или шпатель.

Точечные пробы почвы, которые планируется анализировать на содержание тяжелых металлов, отбирают пластмассовыми инструментами. Пробы почвы для анализа на пестициды нельзя собирать в полиэтиленовые мешки или пластиковые емкости.

Для определения нестойких, легколетучих аналитов точечные пробы отбирают по всей глубине почвенного профиля и помещают в стеклянные банки с притертыми пробками.

При отборе проб, предназначенных для определения физических свойств почвы, нельзя допускать измельчения составляющих пробу частиц или иное разрушение ее структуры.

При определении химического состава почвы точечные пробы, отобранные с одной пробной площадки, объединяют методом квартования. Для этого почву насыпают на лист бумаги, выравнивают в виде квадрата, делят на 4 части, две противоположные части отбрасывают, две оставшиеся перемешивают; так повторяют 3–4 раза. Оставшуюся после квартования почву делят на 6–9 квадратов, из центра которых отбирают примерно одинаковое количество почвы, захватывая ее на всю толщину, и помещают в подготовленную емкость. Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг.

Допускается объединение проб, взятых только из одного горизонта. Если исследуемая местность содержит разные элементы рельефа (плато, склон, подножье склона), то объединенная проба почвы отбирается с каждого элемента рельефа.

Следует отметить, что объединение проб проводят не всегда. Объединенные пробы не используют при определении летучих соединений, так как при квартовании возможны их потери. При различной концентрации загрязнителя в разных точечных пробах их объединение позволяет оценить общее содержание определяемого вещества, но может дать неверную картину его распределения в пространстве. В частности, возможно разбавление пробы с содержанием загрязнителя выше ПДК за счет относительно «чистых» проб.

Отобранную пробу очищают от включений (камней, корней растений, кусков гипса, известняка и т. п.), рассыпают равномерным слоем на ровной поверхности (на бумаге, кальке, клеенке) и высушивают при комнатной температуре в защищенном от прямых солнечных лучей месте до воздушно-сухого состояния. В пробах, предназначенных для химического анализа, допускается разминать крупные куски, используя пестик. Затем пробы просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм и упаковывают в пакеты из плотной бумаги.

Для определения общего содержания минеральных веществ из просеянной пробы отбирают представительную пробу массой не более 20 г и растирают ее в ступке из агата, яшмы или плавленного корунда до пудрообразного состояния.

Определение летучих веществ в навеске почвы проводят без предварительных операций.

Для каждой пробы на этикетке и в журнале регистрации указывают следующую информацию:

- номер пробы;
- место отбора, тип и горизонт почвы;
- глубину, с которой была отобрана проба;
- рельеф местности;
- вид загрязнения.

В зависимости от определяемых компонентов и используемого метода анализа пробы почвы упаковывают в химически инертную тару. Пробы почвы для анализа на пестициды нельзя собирать в полиэтиленовые мешки или пластиковые емкости. Для определения нестойких, легколетучих аналитов пробы помещают в стеклянные банки с притертыми пробками. Если в пробе планируется определять патогенные вирусы и микроорганизмы, то упаковку, хранение и транспортировку проводят в стерильных емкостях, защищенных от воздействия прямого солнечного света.

Посуду, предназначенную для отбора проб, очищают следующим образом. Стенки осторожно смачивают 10 % раствором азотной кислоты, через 2–3 ч тщательно промывают водопроводной водой, споласкивают 2 % раствором NaHCO_3 и промывают 3–4 раза дистиллированной водой.

Для мытья посуды нельзя пользоваться хромовой смесью, синтетическими ПАВ и органическими растворителями. Пакеты из полиэтилена повторно использовать для отбора проб почв не разрешается.

Анализ проб почвы проводят в тот же день, когда они были отобраны. При хранении проб в холодильнике (при температуре не выше 4 °С) анализ проб можно проводить в течение 1–2 суток. Если пробы почвы необходимо хранить более месяца, то к почве

прибавляют консерванты: почву помещают в кристаллизатор, заливают жидкостью Барбагалло (3 % раствор формалина в 0,85 % водном растворе NaCl) или 3 % раствором хлороводородной кислоты и ставят в холодильник. Следует отметить, что при исследованиях биологических свойств и для определения метаболизирующих веществ консервация проб не рекомендуется и пробы должны быть проанализированы в течение 5 ч после отбора. Пробы почвы, в которых определяют летучие или химически нестойкие компоненты, не хранят и анализируют сразу же после доставки в лабораторию.

По сравнению с атмосферным воздухом, воздухом рабочей зоны и водой для почвы количество нормированных соединений в РФ невелико: это некоторые пестициды, тяжелые металлы, ЛОС. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы населенных мест и сельскохозяйственных угодий приведены в СанПиН 2.1.7.1287-03 [16]. Основные загрязняющие вещества и их классы опасности приведены в табл. 12.

Т а б л и ц а 12

Классы опасности химических загрязняющих веществ

Классы опасности	Химическое загрязняющее вещество
1	Мышьяк, кадмий, ртуть, свинец, цинк, фтор, 3,4-бенз(а)-пирен
2	Бор, кобальт, никель, молибден, медь, сурьма, хром
3	Барий, ванадий, вольфрам, марганец, стронций, ацетофенон

Стандартный перечень химических показателей, определяемых при анализе почв, включает:

- содержание тяжелых металлов – свинец, кадмий, цинк, медь, никель, мышьяк, ртуть;
- pH;

- содержание 3,4-бенз(а)пирена и нефтепродуктов;
- суммарный показатель загрязнения.

При выборе определяемых компонентов используются два различных подхода:

- выборочный контроль проводится в случае, если загрязняющие вещества известны и единственной целью исследования является определение объема загрязненной почвы;
- полный контроль проводится для получения дополнительных сведений о возможной обработке загрязненной почвы или получения общей информации о качестве почвы.

Такие загрязнители, как тяжелые металлы (кадмий, хром, медь, ртуть, никель, свинец, цинк), мышьяк, твердые углеводороды, экстрагируемые галогенорганические соединения, полихлорированные ароматические углеводороды составляют основную часть загрязнений в промышленных почвах. Поэтому анализ на присутствие этих соединений обычно достаточен для проверки предположения о «предположительно незагрязненном» участке и рекомендуется для проверки предполагаемого общего загрязнения.

СанПиН 2.1.7.1287-03 [16] разделяет следующие категории почв по уровню загрязнения:

- чистая – содержание химических веществ в почве не превышает фоновое;
- допустимая – содержание химических веществ в почве превышает фоновое, но не выше ПДК;
- умеренно опасная – содержание химических веществ в почве превышает их ПДК при лимитирующем общесанитарном, миграционном водном и миграционном воздушном показателях вредности, но ниже допустимого уровня по транслокационному показателю вредности;
- опасная – содержание химических веществ в почве превышает их ПДК при лимитирующем транслокационном показателе вредности;
- чрезвычайно опасная – содержание химических веществ превышает ПДК по всем показателям вредности.

Методы вскрытия проб почвы

Принципиально возможен анализ почв в твердом состоянии. Для этой цели могут быть использованы различные методы анализа: эмиссионный спектральный, нейтроноактивационный, рентгенофлуоресцентный. Все эти методы требуют применения либо стандартных образцов, либо стандартных смесей, поэтому градуировка приборов является основной трудностью при их реализации. Кроме этого, точность получаемых результатов не всегда является удовлетворительной. По этим причинам значительно чаще при анализе почв используются методы, позволяющие анализировать растворы.

Основную массу почвы составляют силикаты, алюмосиликаты, кварц, которые не растворяются ни в кислотах, ни в щелочах. По этой причине первым этапом валового анализа является разложение навески почвы.

Выбор метода разложения почвы зависит, во-первых, от химического состава пробы и применяемых для этого реагентов (например, способность силикатов к разложению значительно зависит от их состава и от свойств металлов, входящих в состав силикатов: силикат натрия растворяется в воде, силикат кальция легко разлагается кислотами, а на Al_2SiO_5 кислоты почти не действуют); во-вторых, от метода анализа, используемого на последующих стадиях. В свою очередь, от метода вскрытия пробы зависят стоимость и качество анализа.

Основными требованиями, предъявляемыми к методам перевода проб в раствор, являются:

- 1) полнота вскрытия пробы без потерь определяемых элементов;
- 2) ограниченный солевой состав получаемых после вскрытия растворов, использование неагрессивных сред.

В химическом анализе почв используют три способа разложения почв: кислотами, сплавлением и спеканием.

Разложение почв кислотами

Для разложения почв используют различные минеральные кислоты: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HF , HClO_4 . В зависимости от концентрации

и природы некоторые кислоты могут проявлять окислительные свойства, например концентрированная серная и азотная кислоты, горячая концентрированная хлорная кислота.

Серную кислоту для разложения почв используют редко вследствие образования труднорастворимых сульфатов. Главным образом, ее используют в сочетании с другими кислотами.

Хорошим растворителем является хлорная кислота, но работа с горячей концентрированной HClO_4 требует большой осторожности, так как в присутствии органических веществ окисление может происходить со взрывом. Это делает неудобным использование хлорной кислоты для разложения почв, содержащих большую органическую компоненту.

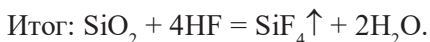
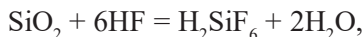
Разложение некоторых минералов, например карбонатов, и частичное разложение почв во многих случаях проводят хлороводородной кислотой. Применение HCl удобно тем, что большинство ее солей легкорастворимы, а сама кислота летуча и ее избыток в случае необходимости можно легко удалить. Однако при использовании хлороводородной кислоты необходимо учитывать возможность образования летучих хлоридов германия (IV), мышьяка (III), селена (IV), олова (IV), сурьмы (III), ртути (II): при разложении почв HCl с выпариванием растворов могут происходить потери этих элементов.

В практике анализа почв, в частности при определении микроэлементов, используют разложение почв смесью хлороводородной, серной и азотной кислот. Использование смеси кислот позволяет добиться большей полноты и скорости разложения анализируемого материала.

Тем не менее ни один из перечисленных методов не позволяет разложить почву нацело, т. е. перевести все ее компоненты в растворимое состояние. Остатки, получаемые в результате разложения, содержат нерастворимый в кислотах оксид кремния (IV).

В тех случаях, когда необходимо разложить почву нацело и не требуется определять кремний, разложение почв проводят смесью фтороводородной (плавиковой) кислоты с серной или азотной кислотами.

При взаимодействии плавиковой кислоты с кремнием образуется летучее соединение кремния:

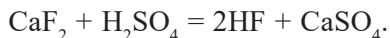


Таким образом, в результате разложения почвы фтороводородной кислотой кремний полностью удаляется в виде тетрафторида кремния, а металлы переходят в форму сульфатов или нитратов, так как обработку почв данной кислотой проводят в присутствии серной или азотной кислоты, и избыток HF удаляется при нагревании.

Серная кислота предотвращает потери летучих фторидов, например, фторида титана, позволяет разрушить прочные фторидные комплексы ряда элементов, препятствует гидролизу фторида кремния:



Кроме того, серная кислота переводит труднорастворимый фторид кальция в относительно более растворимый сульфат:



Однако некоторые минералы (топаз, силиманит, некоторые турмалины) фтороводородной кислотой не разлагаются.

Разложение почв фтороводородной кислотой проводят в посуде из платины или фторопласта (политетрафторэтилена). Стеклоянную и кварцевую посуду использовать ни в коем случае нельзя, поскольку она разлагается HF. По этой же причине стекла вытяжных шкафов изолируют от паров фтороводородной кислоты, смазывая их поверхность парафином или вазелином.

Разложение почв кислотами удобно проводить в автоклавах (рис. 9).

Использование автоклавов уменьшает количество используемых реагентов, увеличивает скорость разложения веществ, предотвращает потери летучих компонентов (кроме газов после разгерметизации автоклава).

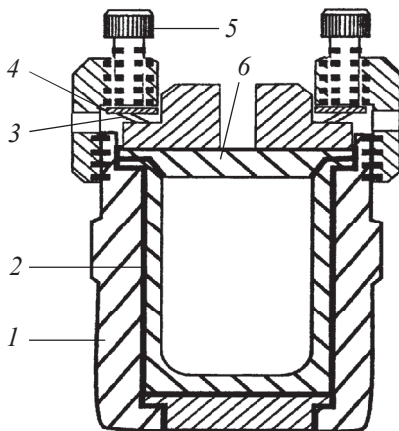


Рис. 9. Схема автоклава для разложения веществ кислотами:

1 – корпус; 2 – тefлоновая камера; 3 – пружина; 4 – кольцо;
5 – винт для регулировки давления; 6 – крышка

Разложение почв сплавлением

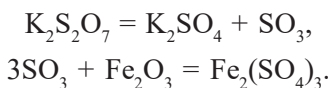
Химия процессов сплавления сложна и недостаточно изучена. При сплавлении происходит взаимодействие почвы с соединениями щелочных металлов при высоких температурах в расплавленном состоянии. При сплавлении одновременно протекают кислотно-основные и окислительно-восстановительные реакции, которые приводят к глубоким изменениям в структуре минералов. В результате вместо природных оксидов, силикатов и алюмосиликатов образуется смесь более простых соединений, состоящая из силикатов щелочных металлов, их карбонатов, алюминатов и манганатов, растворимых в воде или кислотах. Продукт сплавления называют плавом.

Для сплавления могут использоваться щелочные, кислотные, окислительные и восстановительные плавни.

Если в составе пробы преобладают кислотные или амфотерные оксиды (SiO_2 , Al_2O_3), то применяют щелочные плавни (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH , бораты щелочных металлов и их смеси). Наиболее агрессивно действующим плавнем среди щелочных является гидроксид натрия. Работать с этим плавнем нельзя в платиновых тиглях, так как он реагирует с платиной. Можно использовать же-

лезные или никелевые тигли, но они также частично разрушаются и загрязняют пробу.

Если же в составе пробы преобладают основные или амфотерные оксиды (оксиды хрома, титана, железа, алюминия), то для разложения почв применяют кислотные плавни. В качестве кислотных плавней используют пиросульфат или гидросульфат калия и оксид бора. Химическое воздействие на пробу связано с тем, что при высокой температуре пламень разлагается с выделением триоксида серы, который реагирует с оксидами металлов и переводит их в сульфаты:



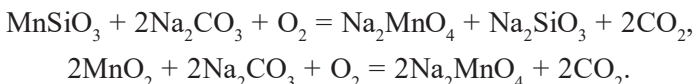
В качестве окислительных плавней используются пероксид натрия и смеси пероксида натрия со щелочными плавнями.

В почвах, как правило, преобладают кислотные оксиды, поэтому при анализе почв наиболее широко используют щелочное сплавление со смесью карбонатов натрия и калия. Смесью безводных карбонатов натрия и калия плавится при температуре около 700 °С, т. е. при более низкой температуре, чем температура плавления каждого из компонентов (температура плавления Na_2CO_3 – 835 °С, K_2CO_3 – 903 °С). Это так называемая эвтектическая смесь. Сплавление почв с карбонатами калия и натрия проводят при температуре около 1000 °С в платиновых тиглях. При сплавлении используют 6-кратное количество плавня по отношению к массе почвы.

Примером реакции, протекающей в процессе сплавления, может служить взаимодействие с плавнем ортоклаза:



Карбонатные плавни способствуют также окислению некоторых элементов, например серы, марганца, хрома, и тем самым облегчают разложение почв. В качестве примера можно привести реакцию плавня с Mn (II) и Mn (IV):



Окисление Fe (II) при сплавлении с карбонатами может быть неполным, особенно при анализе гидроморфных почв, богатых закисным железом. Более того, предполагают, что в процессе сплавления может происходить восстановление Fe (II) до элементного железа, которое образует с платиной сплав в виде темного налета, выделяющегося на стенках тигля:



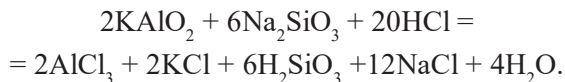
В результате портятся тигли и могут происходить потери железа. В тех случаях, когда темный налет на стенках тигля образовался, тигель кипятят в разбавленной 1 : 1 хлороводородной кислоте и полученный раствор присоединяют к анализируемому.

При высоком содержании восстановителей окислительное действие плавней повышают, вводя в их состав пероксид натрия, перхлорат или нитрат калия или натрия. Последние при нагревании легко выделяют кислород:



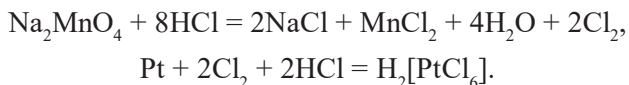
Окислители добавляют в минимальных количествах, необходимых лишь для окисления восстановителей, так как при окислительном сплавлении наблюдается коррозия платиновых тиглей. Однако добавление нитратов и перхлоратов в состав плавня не всегда эффективно. Перхлорат натрия, например, разлагается уже при температуре около 400 °С, т. е. более низкой, чем температура плавления смеси почвы и плавня. По этой причине окислитель целесообразно вносить в конце сплавления.

Разложение некоторых трудноплавляемых минералов (циркон, титанаты и др.) проводят не со щелочными, а с кислыми плавнями. Полученный плав разлагают последовательной обработкой водой и хлороводородной кислотой:



При разложении плава хлороводородной кислотой хром переходит в хром (III), марганец – в Mn (II), селен, ванадий и теллур – в четырехвалентное состояние.

Плав не следует разлагать концентрированной хлороводородной кислотой непосредственно в тигле, поскольку на стенках может образовываться тонкий слой безводного оксида кремния (IV). Особенно этого не стоит делать, если плав имеет зеленую окраску, обусловленную манганатами, поскольку в данном случае выделяется свободный хлор, растворяющий платину:



При высоком содержании манганатов плав рекомендуется выщелачивать водой и азотной кислотой или перенести плав из тигля водой, тщательно отмыть тигель от частиц плава и после этого обработать тигель хлороводородной кислотой.

Процессы сплавления проб с плавнями имеют некоторые особенности.

Во-первых, вследствие того, что пробы сплавляют с большим количеством плавления, в анализируемой системе количество солей натрия и калия в значительной мере превышает количество определяемых элементов.

Во-вторых, плавни могут содержать примеси, что приводит к загрязнению пробы. Особенно это относится к использованию в качестве плавления гидроксида натрия.

В-третьих, нейтрализация плава требует большого количества кислоты или аммиака.

В-четвертых, в процессе сплавления может происходить коррозия тигля и возможен обмен некоторыми количествами химических элементов между плавом и тиглем, что будет вносить погрешность в результаты анализа.

Все эти обстоятельства ограничивают применение сплавления для разложения проб почв.

Разложение почв спеканием

Данный способ позволяет проводить разложение почв при температуре ниже температуры плавления. При спекании могут использоваться приемы, позволяющие вместо платиновых тиглей применять фарфоровые.

Процессы, протекающие при спекании, относят к твердофазным, т. е. к таким, в которых как исходные вещества, так и конечные продукты являются твердыми веществами. В большинстве случаев эти процессы сложны и до сих пор недостаточно изучены.

При спекании особое внимание обращают на тщательное растирание почвенной пробы и равномерное смешивание ее с реагентом для обеспечения их тесного контакта. Почвенные пробы с реагентом смешивают в ступках, а не в тиглях, как при сплавлении.

Разработан способ разложения проб почвы спеканием с карбонатом натрия. В данном случае спекание почв проводят в присутствии нитрата калия как окислителя в фарфоровых тиглях. Чтобы предотвратить разрушение тигля, его поверхность защищают сульфатом калия. Сульфаты щелочных металлов даже при высоких температурах очень медленно реагируют с силикатами, входящими в состав как пробы почвы, так и материала тигля. По этой причине тигель не разрушается, и его компоненты не влияют на результаты анализа.

Минерализация (разрушение органических веществ)

Определение элементного состава почвы во многих случаях требует полного разрушения органических компонентов пробы. Для этой цели могут использоваться различные методы, ни один из которых не является универсальным (т. е. пригодным для всех случаев анализа).

«Сухие» способы

1. Прокаливание пробы на воздухе. Данный метод реализуют, сначала осторожно нагревая пробу в чашке из фарфора, кварца или платины до удаления основной массы воды, затем прокаливая остаток при температуре до 500 °С. Зола, содержащую нелетучие неорганические вещества, далее переводят в раствор одним из подходящих способов.

2. Большей эффективностью по сравнению с сжиганием на воздухе обладает метод сжигания в токе кислорода. Он отличается от сжигания на воздухе тем, что чашечку с веществом помещают в нагреваемую трубку, через которую пропускают кислород.

3. Сочетание прокаливания со спеканием. В данном случае к пробе перед прокаливанием добавляют различные плавни: гидроксид натрия, оксид кальция или магнезия, смесь оксида кальция с перманганатом калия и т. д.

4. Сплавление с добавлением окислителя. В этом случае при сплавлении используются различные вещества: смесь гидроксида натрия с нитратом калия в серебряном тигле; пероксид натрия (сплавление проводят в железном или никелевом тигле).

5. Плазменная деструкция с использованием низкотемпературной кислородной или аммиачной плазмы. Для разложения навесок органических соединений массой несколько миллиграммов в низкотемпературной кислородной плазме высокочастотного разряда (100 °С) требуется не более 3–10 мин.

«Мокрые» способы

Данные способы используют обычно при неприменимости «сухих» методов. При «мокрых» способах нет необходимости в сильном нагревании пробы, таким образом, можно избежать потери летучих веществ. В то же время «мокрые» способы обычно требуют больше времени для разложения пробы и, в ряде случаев, добавления больших количеств окислителей, что может привести к дополнительному загрязнению пробы. Для разложения проб в «мокрых» способах используют чашки из платины, кварца или фарфора.

1. Разложение с использованием азотной кислоты (способ Кариуса). Пробу помещают в стеклянную трубку, приливают азотную кислоту и запаивают трубку. Разложение проводят при температуре 250 °С. Иногда к кислоте добавляют 5 % нитрата ртути в качестве катализатора. Однако надо помнить, что при этом в пробу вводится заметное количество ртути и все полученные растворы будут требовать особых условий утилизации.

2. Разложение с использованием серной кислоты (способ Кьельдаля), или «мокрое сжигание». Окисление пробы проводят при кипячении ее с концентрированной H_2SO_4 с добавлением катализаторов или без них.

3. Обработка смесью HNO_3 и H_2SO_4 (способ Дениже). Пробу помещают в коническую колбу и приливают смесь, содержащую

2,5 объема азотной кислоты на 1 объем серной. Разложение проводят сначала при слабом нагревании, чтобы избежать испарения азотной кислоты, а потом кипятят до появления паров серной кислоты, пока раствор не обесцветится. Затем пробу охлаждают, осторожно добавляют воду, ополаскивая стенки колбы, в которой проводят разложение, и вновь нагревают до начала выделения паров серной кислоты. При этом разрушается нитрозилсерная кислота NOHSO_4 – сильный окислитель. Она осаждается на стенках колбы, поэтому между упариваниями стенки очень осторожно омывают водой из промывалки. В конце процедуры разложения иногда добавляют хлорную кислоту и вновь нагревают раствор до кипения. При этом надо быть очень осторожным с нагреванием хлорной кислоты.

4. Разложение с использованием в качестве окислителя пероксида водорода или перманганата. Данный метод применяют обычно после кислотного окисления для разрушения возможных оставшихся следов органических веществ.

5. Обработка другими окислителями (перйодатом, солью церия (IV) в среде хлорной кислоты, смесью серной и хромовой кислот, персульфатом в щелочной среде и т. д.).

Методы извлечения легкорастворимых солей из почв

При необходимости определения содержания легкорастворимых солей и оценки засоления почв используют метод водной вытяжки. Метод основан на растворении легкорастворимых солей 5-кратным по отношению к массе почвы объемом воды. Воду добавляют к навеске почвы, суспензию взбалтывают и фильтруют. Полученный таким образом фильтрат называют водной вытяжкой.

При добавлении к почве воды и взбалтывании суспензии происходит не только растворение легкорастворимых солей, но и ряд сопутствующих процессов, которые влияют на результаты определения и должны приниматься во внимание при их интерпретации:

1. При получении водной вытяжки твердые фазы почвы взаимодействуют с жидкой фазой суспензии, свойства которой отличаются от свойств жидкой фазы реальной почвы. В соответствии с принципом Ле Шателье катионы из жидкой фазы реальной почвы

могут переходить в водную вытяжку. При этом нарушается равновесие между почвенными поглощающими комплексами и составом жидкой фазы исходной почвенной системы. Часто происходит замена обменного натрия на кальций (магний) жидкой фазы суспензии.

2. При добавлении к почвенной пробе воды может происходить усиление гидролиза почвенного поглощающего комплекса, содержащего обменный натрий:



В результате этого процесса происходит увеличение pH и титруемой щелочности.

3. При добавлении к почве воды растворяются не только легкорастворимые соли, но и соединения слабо-растворимые. Некоторые из них, наиболее растворимые, могут оказать заметное влияние на результаты определения легкорастворимых солей и оценку засоления почв.

4. По мере добавления к почве воды происходит уменьшение содержания сорбированного почвой диоксида углерода. Чем больше добавлено к навеске почвы воды, тем ниже концентрация CO_2 в жидкой фазе суспензии и тем ниже парциальное давление диоксида углерода в ее газовой фазе. От уровня парциального давления CO_2 , в свою очередь, зависит растворимость труднорастворимых карбонатов, pH, а также общая и карбонатная щелочность.

Некоторые из перечисленных процессов, сопутствующих растворению легкорастворимых солей, следует учитывать при интерпретации результатов анализа водных вытяжек, в частности, в классификациях почв по степени засоления. Например, в классификациях засоленных почв, основанных на содержании токсичных легкорастворимых солей, учитывается дополнительный по сравнению с почвенным раствором переход в водные вытяжки гипса. Разную водоудерживающую способность почв (связанную с различиями в гранулометрическом составе) в некоторых случаях также учитывают при оценке засоления методом водной вытяжки.

Однако возможное влияние многих процессов, сопутствующих растворению легкорастворимых солей при получении водных вытяжек (в том числе и ионообменных), при интерпретации результатов

анализов и в классификациях почв по химизму и степени засоления, как правило, не учитывается.

Более корректным по сравнению с методом водной вытяжки является определение легкорастворимых солей непосредственно в составе почвенного раствора. Однако способы выделения почвенных растворов трудоемки. В частности, почвенные растворы можно выделить путем выдавливания с помощью гидравлического пресса, отжимания центрифугированием, вытеснения давлением сжатого газа в мембранных прессах, вытеснения замещающими жидкостями (в основном этанолом), отсасывания через керамические фильтры. При реализации этих приемов и при широком соотношении количеств почвы и воды резко нарушаются химические равновесия, свойственные реальным почвам, а выделение почвенных растворов крайне трудоемко. Поэтому в качестве компромиссного предложен метод насыщенных водой почвенных паст.

При приготовлении пасты к почве добавляют минимально возможное количество воды, которое позволяет получить фильтрат с помощью обычной техники. При приготовлении насыщенных водой почвенных паст объем добавляемой к почве воды зависит от ее водоудерживающей способности. Влажность насыщенной водой почвенной пасты определяют визуально. Она отвечает максимальному количеству воды, которое удерживается уплотненной почвой и не стекает в углубление, сделанное в почвенной массе. Основным недостатком метода является визуальный контроль точки насыщения почвы водой.

С некоторыми допущениями можно полагать, что метод водной вытяжки позволяет оценить общее количество легкорастворимых солей в почвах, а метод насыщенных водой почвенных паст – концентрацию солей в почвенных растворах.

В большинстве случаев водные вытяжки получают при отношении почва : вода, равном 1 : 5, в помещениях, воздух которых не содержит хлороводорода и аммиака. Их поглощение почвами, водой и вытяжками может повлиять на результаты анализа.

Фильтрация водных суспензий почв во многих случаях сопряжено с трудностями. Прозрачные водные вытяжки получают

при анализе почв, богатых легкорастворимыми солями, поскольку соли коагулируют почвенные коллоиды. Это так называемые быстروفилтрующие системы. Если солей мало, фильтрование идет медленно, фильтрат опалесцирует или бывает мутным; в этих случаях происходит пептизация коллоидов. Такая ситуация характерна для вытяжек, имеющих щелочную реакцию. Для получения прозрачных водных вытяжек суспензию переносят на фильтр сразу же после взбалтывания, чтобы частицы почвы забились поры фильтра и препятствовали прохождению коллоидных частиц. Первую порцию фильтрата выбрасывают, чтобы компоненты фильтра не влияли на состав вытяжек; последующие порции перефильтровывают до тех пор, пока вытяжка не станет прозрачной.

Водные вытяжки анализируют сразу же после их получения, поскольку со временем может измениться рН, концентрация карбонатных ионов и кальция. Эти изменения могут быть связаны с поглощением вытяжками CO_2 из атмосферного воздуха или с переходом CO_2 из водной вытяжки в атмосферу.

Способы извлечения загрязнителей из почвы

Извлечение примесей токсикантов из почв, твердых бытовых отходов, донных отложений является одним из наиболее сложных этапов в анализе твердых проб. К важнейшим методам извлечения и концентрирования примесей из почвы относятся:

- 1) термодесорбция;
- 2) жидкостная экстракция;
- 3) экстракция субкритической водой;
- 4) сверхкритическая флюидная экстракция;
- 5) экстракция в микроволновом поле;
- 6) парофазный анализ.

Термодесорбция

Данный способ извлечения из почвы загрязнителей заключается в нагревании образца почвы, помещенного в стеклянный или стальной контейнер, до температуры 150–300 °С. Процесс осуществляется с одновременным пропусканием через контейнер инертного газа (азота или гелия) и последующим улавливанием десорбиро-

ванных примесей в трубке с одним или несколькими сорбентами. Сорбенты выбирают таким образом, чтобы они были способны улавливать широкий спектр летучих органических соединений. Чаще всего для этих целей используются карботрапы (графитированные сажи) или углеродные молекулярные сита (карбосивы и карбоксены).

После отбора пробы загрязнителей из почвы трубки помещают в специальные контейнеры из инертного материала (нержавеющей стали или стекла) с тефлоновыми заглушками, которые предохраняют пробу от внешнего загрязнения. Таким образом, проба сохраняется до анализа продолжительное время без изменений.

В случае анализа концентрата методом газовой хроматографии термодесорбционные трубки помещают в испаритель хроматографа. Если предположительный состав пробы очень сложен, то трубку с концентратом помещают в термодесорбционное устройство хромато-масс-спектрометра.

Данный способ подходит для извлечения из почвы летучих органических и металлоорганических соединений. Возможно и определение малолетучих органических соединений, однако чаще всего оно бывает полуколичественным, так как добиться полного извлечения этих веществ при относительно низких температурах (50–150 °C) невозможно, а повышение температуры до 200–300 °C приводит к термодеструкции исходного образца.

Жидкостная экстракция

Данный метод используется в основном при определении малолетучих и нелетучих соединений для извлечения их из почвы (а также из других твердых образцов: донных осадков, твердых бытовых и химических отходов, пластмасс и т. д.).

Основным «инструментом» жидкостной экстракции является аппарат Сокслета (рис. 10), предназначенный для длительной (до 40 ч) экстракции органическими растворителями (ацетоном, гексаном, метиленхлоридом и др.) малолетучих аналитов из твердых матриц.

Исследуемый образец почвы помещают в экстракционные гильзы из высокочистой целлюлозы или из высококачественного боросиликатного стекла, в основание которых впаян диск (пластина)

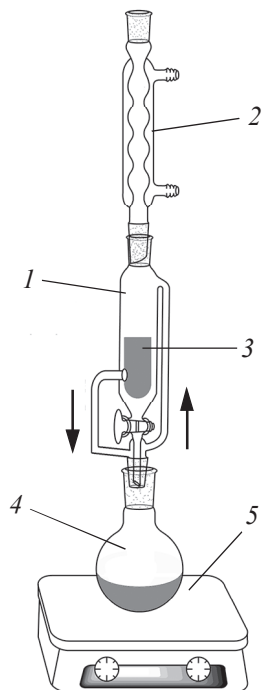


Рис. 10. Аппарат Сокслета:

1 – экстрактор; *2* – холодильник; *3* – патрон
с сырьем; *4* – приемная колба;
5 – водяная баня

из пористого стекла (40–60 мкм). Экстракционные гильзы с образцом помещают в экстрактор (*1*), а пары горячего растворителя из колбы (*4*) «омывают» образец (извлекая из него анализируемые соединения), стекают по трубке и конденсируются в колбе (*4*), где собирается аналит. Обратный холодильник (*2*) необходим для того, чтобы предотвратить потери определяемого вещества из-за испарения растворителя.

Жидкостную экстракцию широко применяют для извлечения из почв (и донных осадков) стойких органических загрязнителей (ПХБ, ПАУ, хлорфенолов, диоксинов, дибензофуранов, пестицидов), а также взрывчатых и отравляющих веществ, металлоорганических соединений и других малолетучих токсичных веществ. Экстракты этих соединений можно в дальнейшем анализировать газохроматографическим методом или методами хромато-масс-спектрометрии или высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Экстракция субкритической водой

Субкритическая вода – это горячая вода под высоким давлением (при температуре 250 °С и давлении 50 атм).

При обычных условиях вода является слишком полярным растворителем и не обеспечивает высокой растворимости большинства органических загрязнителей. Однако при повышении ее температуры до 250 °С полярность воды снижается примерно в 2,5 раза и становится сравнима с полярностью ацетонитрила или метанола при обычной температуре.

Помимо этого происходит снижение вязкости и поверхностного натяжения воды. Эти изменения приводят к тому, что растворимость в субкритической воде многих липофильных органических загрязнителей возрастает на 4–5 порядков. Так, данный метод оказался гораздо более эффективным по сравнению с классической жидкостной экстракцией для труднолетучих суперэкоотоксикантов (например, диоксинов и дибензофуранов, а также ПАУ, ПХБ, пестицидов и т. д.).

Экстракция водой в сверхкритическом состоянии требует минимального количества времени (15–20 мин. на собственно экстракцию); метод дешев, прост и позволяет извлекать из почвы целевые компоненты на 80–85 %.

В ряде случаев получаемые экстракты могут быть проанализированы без дальнейшей пробоподготовки методом газовой хроматографии. Метод свободен от использования токсичных органических растворителей.

Для субкритической экстракции при равновесном давлении используется специальная установка на базе жидкостного хроматографа, включающая в себя колонку длиной 25 см и диаметром 21 мм, патрон для пробы, систему нагрева воды в колонке и колбу для сбора экстракта (рис. 11). Пробу почвы помещают в патрон и удерживают ее слоем кварцевой ваты и стальной сеткой. Воду в колонке нагревают до нужной температуры и пропускают через слой почвы. Образующийся экстракт собирают в колбе и анализируют методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором.

Например, для извлечения диоксинов к 20 г почвы добавляют 80 см³ воды и экстрагируют в течение 15–20 мин. в проточном экстракторе при 250 °С и равновесном давлении (примерно 50 атм). Далее проводят экстракцию метиленхлоридом с последующей очисткой экстракта от органических примесей на многослойной колонке и колонке с Al₂O₃. При этом степень извлечения из почв низких содержаний диоксинов (порядка 100–200 нг/дм³) экстракцией субкритической водой может достигать 96 %.

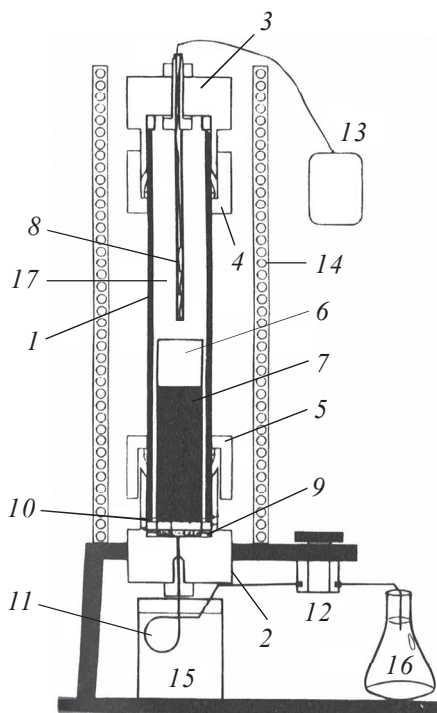


Рис. 11. Установка для экстракции в субкритических условиях при равновесном давлении:

1 – колонка длиной 25 см и диаметром 21 мм; 2 – нижняя крышка; 3 – верхняя крышка; 4 – верхняя гайка; 5 – нижняя гайка; 6 – патрон для образца; 7 – образец; 8 – трубка для термопары; 9 – тефлоновые прокладки; 10 – металлические кольца; 11 – охлаждаемый капилляр; 12 – кран; 13 – термопара; 14 – нагреватель; 15 – стакан с водой; 16 – приемник; 17 – растворитель

Сверхкритическая флюидная экстракция

Помимо двух обычных агрегатных состояний веществ – жидкого и газообразного – существует и сверхкритическое состояние вещества, также обладающее текучестью. Переход в сверхкритическое состояние связан с наличием для каждого вещества критической температуры, выше которой оно не может быть переведено в жидкое состояние при высоком давлении, и критического давления, выше которого вещество не может существовать в газообразном состоянии даже при высоких температурах. Область существования вещества в сверхкритическом состоянии (SF) приведена на фазовой диаграмме (рис. 12).

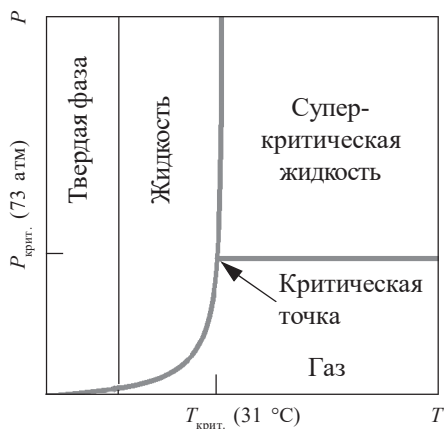


Рис. 12. Диаграмма состояния CO_2 в зависимости от температуры и давления

Вещество в сверхкритическом состоянии – сверхкритический флюид – обладает физическими свойствами (плотностью, вязкостью и т. д.), являющимися промежуточными между свойствами газа и жидкости. По плотности и способности к растворению других веществ сверхкритические флюиды приближаются к жидкостям, а по коэффициентам диффузии веществ в них занимают промежуточное положение между газами и жидкостями. Растворяющую силу сверхкритических флюидов можно контролировать. Рост давле-

ния приводит к увеличению плотности флюида, а также к возрастанию его растворяющей силы. Таким образом, регулирование давления сверхкритической жидкости позволяет разделять аналиты по группам, что можно использовать при качественном анализе пробы. Выбирая соответствующие условия для сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ), т. е. экстракции при такой плотности, ниже которой матрица сама становится растворимой, можно удалять аналит из матрицы, которая растворяется в сверхкритической жидкости. Наиболее часто в качестве сверхкритических флюидов используются следующие соединения: CO_2 , N_2O , NO , *n*-парафины $\text{C}_3\text{--C}_6$, CCl_3F , CHF_3 , CCl_2F_2 , NH_3 , Xe , Ar , SF_6 , бензол, а также CO_2 и N_2O с добавкой 2–10 % метанола, изобутан и др. Характеристики некоторых из них приведены в табл. 13.

Т а б л и ц а 13

**Характеристики веществ, наиболее часто используемых
в состоянии сверхкритических флюидов**

Вещество	Критическая температура, °C	Критическое давление, атм	Плотность, г/см ³	
			Критическая	При давлении 400 атм
CO_2	31,2	72,9	0,47	0,96
N_2O	36,5	72,5	0,45	0,94
<i>n</i> - C_5H_{12}	196,6	33,3	0,23	0,51
<i>n</i> - C_4H_{10}	152,0	37,5	0,23	0,50
CCl_2F_2	111,8	40,7	0,56	1,12
CHF_3	25,9	46,7	0,52	—

Из приведенных в табл. 13 соединений наиболее предпочтительным по сочетанию своих свойств и доступности является CO_2 , который чаще других используется в качестве экстрагента при осуществлении СФЭ. К важным преимуществам CO_2 относятся доступность, возможность легкой очистки, относительная инертность.

Оксид углерода (IV) можно использовать в качестве сверхкритического флюида при сравнительно невысоких температуре (32–100 °C) и давлении (73–400 атм).

Метод СФЭ успешно применяется для экстракции:

- полихлорированных бифенилов, дибензофуранов, дибензодиксинов;
- полиароматических углеводородов;
- пестицидов (фосфорорганических, карбаматов, триазинов и др.);
- остатков углеводородного топлива;
- радиоактивных элементов с целью дезактивации;
- следов тяжелых металлов.

Наиболее важными характеристиками СФЭ являются высокие значения степени извлечения при сравнительно небольшой продолжительности экстракции (обычно 30 мин.) и высокая селективность. Преимуществом СФЭ перед традиционными методами является возможность контролировать растворяющую способность жидкости в сверхкритическом состоянии изменением ее плотности, а использование CO_2 в сверхкритическом состоянии позволяет отказаться от применения в лаборатории токсичных хлорсодержащих растворителей. Данный метод дает возможность автоматизировать и значительно ускорить процесс разделения. СФЭ можно комбинировать с другими методами разделения. Существует возможность устанавливать экстрактор как отдельное устройство (так называемый вариант *off-line* концентрирования перед хроматографическим определением) или соединять его с хроматографом с помощью специального интерфейса в единую систему (*on-line*). Пример устройства для СФЭ приведен на рис. 13.

Автоклавная и микроволновая пробоподготовка

Ускорить вскрытие пробы и сократить количество применяемых для ее разложения реактивов позволяет использование аналитических автоклавов целевого назначения. Аппаратурно такие устройства реализуются в виде микроволновых систем пробоподготовки (например, система MARS 5). Автоклав представляет собой тефлоновую реакционную камеру, заключенную в небольшой металлический (стальной) корпус с резьбой (см. рис. 9).

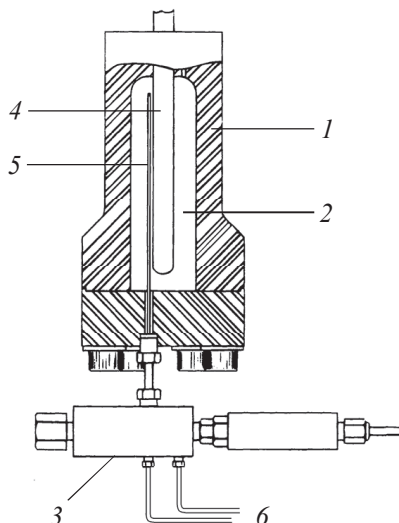


Рис. 13. Устройство для сверхкритической флюидной экстракции (термический насос SFE-400 фирмы «Супелко»):

1 – стальной сосуд высокого давления; 2 – сверхкритический CO_2 ;
 3 – переключатель давления; 4 – нагревательный элемент; 5 – выходная трубка;
 6 – подвод к экстракционной ячейке

Пробу помещают в камеру, добавляют растворяющие агенты (как правило, смеси кислот, часто в присутствии окислителей), закрывают камеру тефлоновой крышкой, герметизируют в металлическом корпусе, помещают в электронагреватель и выдерживают в выбранном температурном режиме. После охлаждения до комнатной температуры автоклав разгерметизируют и полученный раствор анализируют. Разложение проб в автоклавах позволяет избежать потерь летучих продуктов реакции после охлаждения автоклава и его разгерметизации (за исключением газов).

Преимуществом разложения кислотами в автоклавах является возможность использования почти стехиометрических соотношений определяемого компонента и реагента, в то время как в открытых системах разложение ведут в избытке реагента. К тому же скорость растворения пробы в автоклаве увеличивается в несколько раз по сравнению с открытой системой (для проб, вскрывающихся

в открытых сосудах в течение 5–6 ч, длительность разложения кислотами в автоклавах обычно не превышает 2,5 ч).

В системах микроволновой подготовки можно одновременно с нагреванием использовать воздействие микроволнового излучения. Этот способ является новым и наиболее эффективным способом разложения проб почв. В микроволновых печах операции пробоподготовки могут осуществляться как в открытых системах, так и в пластмассовых автоклавах. Для разложения используют минеральные кислоты и их смеси. Для улучшения сохранности печей на их внутреннюю поверхность наносят силиконовое покрытие или проводят разложение в закрытых сосудах из фторопласта (тефлона).

Вся процедура разложения труднорастворимых продуктов занимает 2–5 мин., дальнейшая обработка растворов – еще 5–15 мин. Таким образом, использование микроволновой печи позволяет сократить длительность пробоподготовки с нескольких часов до 30 мин. и на практике реализовать экспрессность атомно-спектральных методов анализа.

Микроволновое поле (МВ) увеличивает эффективность извлечения из почвы микропримесей токсичных веществ благодаря нагреву самих образцов (термодесорбция), а также при их извлечении из почвы или донных отложений с помощью жидкостной экстракции (при МВ-облучении). По эффективности МВ-нагрев в комбинации с жидкостной экстракцией не уступает сверхкритической флюидной экстракции загрязнений. Пробоподготовка в анализе почв с применением МВ-поля позволяет получать более воспроизводимые результаты, уменьшает количество возможных побочных процессов, возникающих при термическом разложении образцов, и дает возможность выделения из исследуемых матриц более представительных проб, чем в случае традиционных приемов пробоподготовки. Представительная проба во многом способствует получению более достоверных результатов идентификации контролируемых компонентов.

Парофазный анализ

Этот анализ является методом получения информации о природе, составе, состоянии твердых (и жидких) тел, основанным на анализе контактирующей с ними газовой фазы. Такой анализ обычно проводят газохроматографическим методом. К его преимуществам

относятся высокие метрологические характеристики (в том числе низкий предел определения), простота осуществления, экспрессность и сравнительно низкая стоимость анализа. Данный метод используется для экспрессного определения ЛОС в почве. Например, определение летучих растворителей предусматривает 9-кратный отбор паровой фазы над исследуемым образцом. Навеску почвы нагревают в закрытой колбе в течение часа при 100 °С, а затем несколько миллилитров газовой фазы подвергают хроматографическому анализу на капиллярной колонке с силиконовой неподвижной жидкой фазой. С использованием данного метода возможно также определение в почвах ароматических углеводородов и других летучих углеводородов.

Избирательное (селективное) растворение

Данное растворение является частным случаем фазового анализа сложных систем.

Идентификация и количественное определение индивидуальных химических соединений, входящих в состав почв, не всегда осуществимо в связи с тем, что трудно подобрать растворители, извлекающие из почвы конкретные соединения того или иного химического элемента. Поэтому часто определяют группы соединений химических элементов или групповой состав соединений химических элементов в почвах. Группу рассматривают как совокупность сходных по свойствам соединений. Соединения на группы часто делят на основании различий в их растворимости в тех или иных средах. В практике исследования почв широко используют показатели группового и фракционного состава соединений железа, алюминия, фосфора и других элементов. Проще всего оценивать групповой состав, выделяя «водорастворимые» соединения, обменные ионы почвенного поглощающего комплекса и группы соединений, входящие в состав твердых фаз почв. В практике исследования группового состава соединений химических элементов в почвах используют два подхода. В одном случае каждую из групп соединений определяют из отдельной навески анализируемой почвы, в другом – группы соединений определяют путем последовательной обработки одной и той же навески почвы экстрагирующими растворами, извлекающими из навески почвы разные группы соединений.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хроматография – это процесс и метод разделения и концентрирования гомогенных смесей, основанный на различной скорости миграции отдельных компонентов смеси через стационарную фазу под влиянием подвижной фазы.

Хроматография – процесс, основанный на перемещении дискретной зоны вещества вдоль слоя сорбента в потоке подвижной фазы и связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов.

Планарная распределительная хроматография

Метод планарной распределительной хроматографии является одним из простейших вариантов идентификации загрязнителей окружающей среды и с успехом применяется не только в стационарных лабораториях, но и в полевых условиях.

Если в качестве носителя используется фильтровальная бумага (целлюлоза), то реализуется вариант бумажной хроматографии. В настоящее время чаще используются специальные пластинки (подложки) с нанесенным тонким слоем носителя. Такой вариант называется тонкослойной хроматографией (ТСХ).

Тонкий слой состоит из силикагеля, закрепленного на подложке с помощью крахмала. Подложкой может служить алюминиевая фольга (пластинки Силуфол) или полиэтилентерефталат (пластинки Сорбфил).

Скорость движения зоны вещества по подложке характеризуется коэффициентом R_f , который равен отношению расстояния от стартовой линии до центра зоны вещества к расстоянию от стартовой линии до линии фронта подвижной фазы (рис. 14):

$$R_f = \frac{l_i}{L}.$$

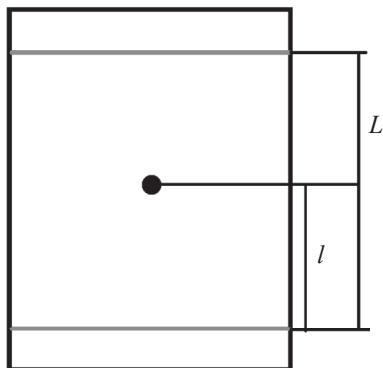


Рис. 14. Нахождение коэффициента скорости движения зоны

Величина R_f зависит от коэффициента распределения вещества между подвижной и неподвижной фазами, а также от соотношения объемов фаз. В данных условиях разделения для каждого компонента величина R_f является константой. По значению R_f проводят идентификацию компонентов в смеси. Для получения отдельных зон разница в коэффициентах R_f должна быть больше 0,15–0,20.

Наряду с восходящей ТСХ, при которой подвижная фаза поднимается по пластинке под действием капиллярных сил, используют и нисходящую ТСХ, при которой растворитель движется вниз в основном под действием силы тяжести. Устройство оборудования для получения нисходящей хроматограммы показано на рис. 15.

Двумерная хроматография – вариант бумажной или тонкослойной хроматографии, при котором хроматографируют дважды во взаимно перпендикулярных направлениях, применяя либо тот же, либо другой растворитель (рис. 16).

Идентификацию компонентов смеси в двумерной хроматографии проводят с использованием компьютерных программ.

В настоящее время данные по положению хроматографических зон и яркости их окраски фиксируются на цифровые носители (офисные сканеры или цифровые фотоаппараты) и в последующем обрабатываются в программах типа модифицированного Photoshop.

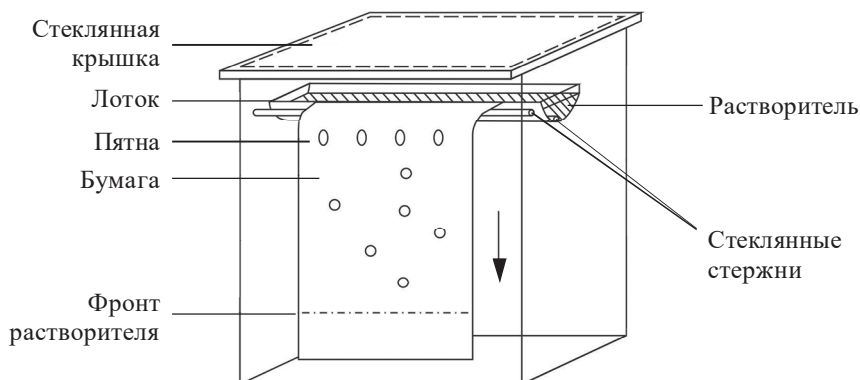


Рис. 15. Нисходящая хроматография на бумаге

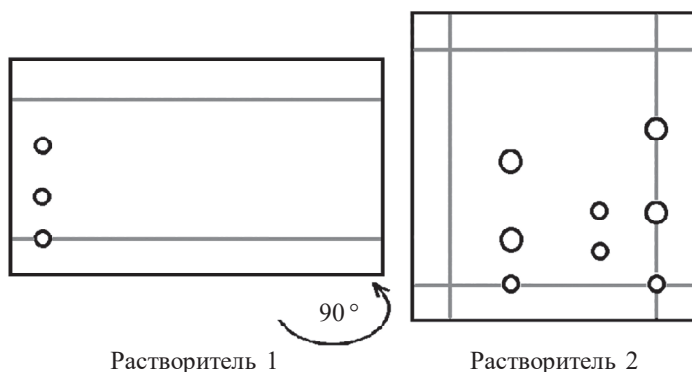


Рис. 16. Получение двумерных восходящих хроматограмм

Газовая хроматография

Газовая хроматография (ГХ) – вид хроматографии, в котором подвижной фазой (ПФ) является газ или пар. В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы различают газоадсорбционную хроматографию (неподвижная фаза – твердое тело) и газожидкостную хроматографию (неподвижная фаза – жидкость, нанесенная тонким слоем на твердый носитель).

Блок-схема газового хроматографа приведена на рис. 17.

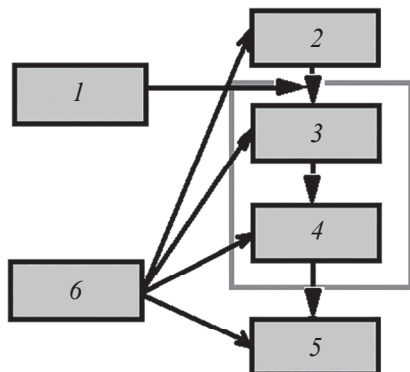


Рис. 17. Блок-схема газового хроматографа:

1 – система подачи подвижной фазы; 2 – дозатор; 3 – колонка; 4 – детектор;
5 – регистратор; 6 – ПК. Колонка и детектор объединены
в термостатируемую зону

В ГХ используют насадочные колонки длиной 0,5–5 м и диаметром 0,2–0,6 см, микронасадочные колонки длиной 0,1–20 м и капиллярные колонки длиной 10–100 м и диаметром 0,1–1 мм (рис. 18). Средний диаметр частиц сорбента в насадочных колонках составляет 0,1–0,4 мм, в микронасадочных обычно используют сорбенты с размером частиц 10–50 мкм.

Порядок выхода элюируемых веществ из колонки определяется их физико-химическими свойствами. Для веществ с близкой полярностью порядок выхода соответствует температурам кипения. Например, при использовании в качестве неподвижной жидкой фазы (НЖФ) сквалана – неполярного углеводорода тритерпенового ряда (рис. 19) – при разделении простейших алканов (пропан, бутан, пентан) первым элюируется вещество с наименьшей температурой кипения (пропан), затем бутан, а сильнее всех удерживается пентан.

Если температуры кипения разделяемых веществ равны или близки, но различается их полярность, то порядок выхода определяется полярностью НЖФ. На неполярной НЖФ (сквалан) ряд изменения степени удерживания одноатомных спиртов имеет следующий вид: пентанол > бутанол > пропанол (первым элюируется про-

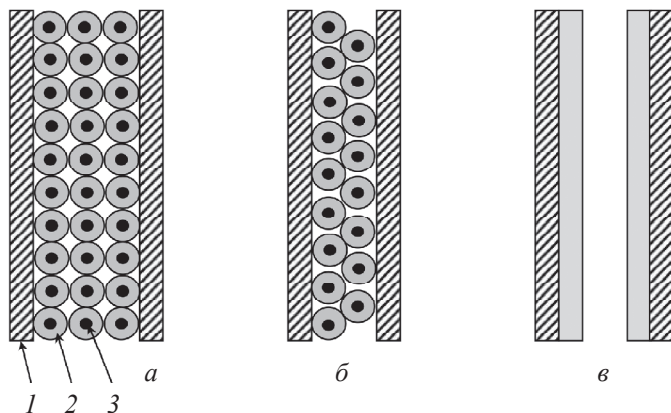


Рис. 18. Колонки для газовой хроматографии:

a – насадочная; *б* – микронасадочная; *в* – капиллярная;

1 – стенки колонки; *2* – неподвижная фаза; *3* – твердый носитель

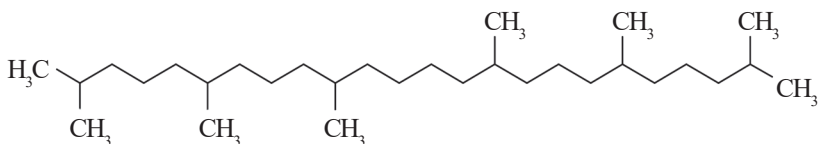


Рис. 19. Структурная формула сквалана

панол), в то время как на полярной НЖФ (карбовакс, полиэтиленгликоль) первым элюируется пентанол, затем бутанол и, наконец, пропанол.

Параметры хроматографических пиков показаны на рис. 20.

Методом ГХ анализируют газы и летучие органические и неорганические соединения, которые можно перевести в газовую фазу. Анализируемую пробу вводят в испаритель хроматографа, нагреваемый до температуры 50–250 °С, где она превращается в парообразное состояние и в таком виде поступает в хроматографическую колонку в токе газа-носителя (чаще всего гелия или азота). Газообразную пробу (0,5–1,0 см³) вводят газовым (или стеклянным медицинским) шприцем. Растворы (экстракты) загрязняющих веществ (1–10 мм³) в органическом растворителе вводят в испаритель микрошприцем.

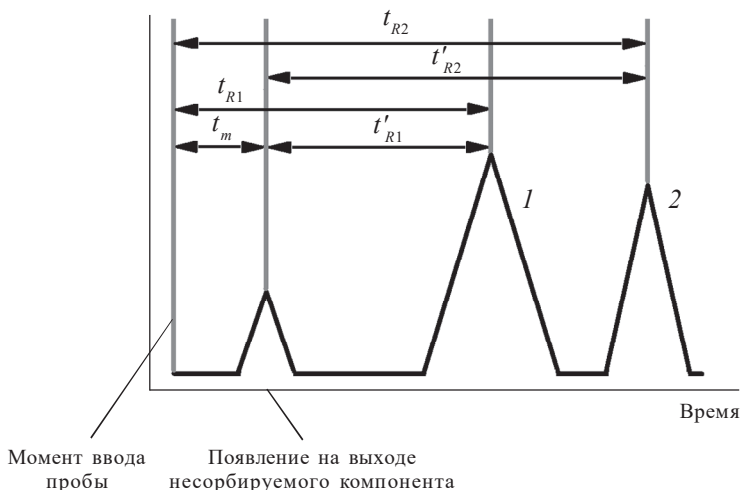


Рис. 20. Основные параметры хроматографического пика:

t_m – время прохождения через колонку несорбируемого компонента, мин.;
 t_{R1} – время от момента ввода пробы до регистрации максимума пика вещества 1, мин.;
 $t'_{R1} = t_{R1} - t_m$ – исправленное время удерживания (характеризует истинную удерживающую способность), мин.; $V_R = t_R \cdot F$ – удерживаемый объем (объем подвижной фазы, который надо пропустить через колонку с определенной скоростью, чтобы элюировать вещество), см³;
 F – объемная скорость движения подвижной фазы, см³/мин.

В современной экоаналитике при определении загрязняющих веществ в воздухе, воде и почве (летучие органические и металлоорганические соединения) в основном используются капиллярные колонки с различными НЖФ, поскольку они позволяют практически полностью разделить анализируемые компоненты.

В последнее время широкую популярность приобрели поликапиллярные газохроматографические колонки. Они представляют собой монолитные стеклянные стержни (блоки), пронизанные примерно тысячей коротких капилляров (длиной от 20 см до 1 м и внутренним диаметром около 40 мкм), на внутреннюю поверхность которых нанесена пленка неподвижной жидкой фазы. Такие колонки отличаются высокой скоростью разделения (полное время анализа составляет от 5 с до 5 мин.) и удельной эффективностью 8–10 теоретических тарелок на 1 м длины колонки. Их эффектив-

ность не уступает эффективности многих обычных капиллярных колонок длиной 25–30 м. Эти достоинства поликапиллярных колонок позволяют использовать их для экспрессных полевых анализов воды и воздуха – полная информация о составе пробы может быть получена за 1–2 мин.

Хроматографические детекторы

После хроматографической колонки разделенные компоненты поступают в детектор. Принципы их действия могут быть самыми разными, но их объединяет одно: все они указывают на изменение какого-либо свойства газового потока в зависимости от состава анализируемой пробы. В ГХ используется несколько десятков детекторов, из которых для экологических анализов применяют около 10 детекторов (табл. 14).

Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)

Это универсальный чувствительный детектор, принцип работы которого основан на измерении электропроводности водородного пламени, резко возрастающей при попадании в него ничтожных количеств органических веществ. Схема ПИД приведена на рис. 21.

По своему устройству этот детектор напоминает обычную бытовую газовую горелку, только вместо газа для горения используют водород. Газ-носитель (азот или гелий), поступающий в детектор из колонки, является электроизолятором, но его проводимость существенно возрастает благодаря ионам, образующимся при горении органических соединений в водородном пламени. Эллют в токе газа-носителя смешивается в детекторе с водородом и поступает к соплу горелки (7), к которой одновременно подается очищенный воздух. Горение происходит между электродами (7 и 8), на которые подается напряжение порядка 100–300 В. При сгорании органических веществ в пламени образуются ионы, которые под действием подаваемого на электроды напряжения перемещаются от одного электрода к другому. Таким образом возникает ионный ток, который измеряется и регистрируется на хроматограмме в виде пиков.

Характеристики общепотребительных газохроматографических детекторов

Обозначение	Тип	Селективность	Минимально детектируемое количество	Диапазон линейности
ПИД	Универсальный	–	10 пг С/с	10 ⁷
ЭЗД	Селективный	Вещества, содержащие атомы галогенов	0,2 пг Cl/с	10 ⁴
ТИД	Селективный	Азот- и фосфорсодержащие соединения	1 пг N/с, 5 пг P/с	10 ⁴
ФИД	Селективный	Ароматические углеводороды	–	10 ⁷
ЭЛКД	Селективный	Соединения, содержащие атомы галогенов, серы и азота	1 пг Cl/с, 5 пг S/с	10 ⁶ 10 ⁴
МС	Универсальный	Характеристические ионы	1 нг в режиме сканирования, 1 пг в режиме масс-фрагментографии	10 ⁵
АЭД	Универсальный	Любые вещества	0,2–50 пг/с в зависимости от элемента	10 ⁴
ИКС	Универсальный	Любые вещества, имеющие в ИК-спектре сильные полосы поглощения	1 нг	10 ³

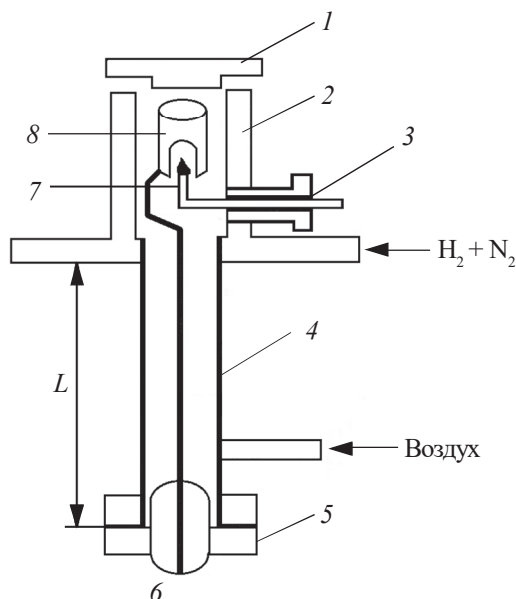


Рис. 21. ПВД с выносным изолятором:

1 – крышка; 2 – корпус; 3 – изолятор; 4 – термостат; 5 – фланец;
6 – выносной изолятор; 7 – горелка; 8 – анод;
 L – длина выносного изолятора (около 200 мм)

Отклик ПВД пропорционален числу атомов углерода в молекуле, причем этот отклик изменяется при переходе от одного класса органических соединений к другому не очень значительно. Другими особенностями ПВД являются простота в обращении, быстрый отклик, высокая стабильность даже при небольших изменениях скорости газа-носителя, водорода и воздуха, широкий линейный динамический диапазон и универсальность. Все это сделало ПВД наиболее широко используемым в настоящее время газохроматографическим детектором.

Хорошей иллюстрацией возможностей ПВД является определение летучих органических соединений – ароматических углеводородов, хлоруглеводородов и фреонов – характерных загрязнителей городского воздуха. Пробы отбирают в канистры, затем концентрируют в сорбционной трубке, заполненной тенаксом, и после термо-

десорбции разделяют компоненты смеси ЛОС на кварцевой капиллярной колонке с метилсиликоном при программировании температуры в диапазоне 35–220 °С с применением ПИД.

Этот детектор применяют и для определения в воздухе и воде полициклических ароматических углеводородов, многие из которых являются канцерогенными веществами.

Универсальность ПИД считается недостатком при проведении анализа определенного соединения в сложной смеси. В таких случаях для упрощения хроматограммы (т. е. уменьшения количества пиков соединений, присутствующих в пробе) необходим детектор, обладающий большей селективностью. Помимо этого, ПИД имеет достаточно слабый отклик на соединения с небольшим содержанием углерода (к примеру, тригалогенметаны).

*Щелочной (термоионный)
пламенно-ионизационный детектор (ТИД)*

Этот детектор является модификацией ПИД. Иногда его называют азотно-фосфорным, поскольку он селективен к этим элементам. Особенность детектора заключается в том, что вблизи водородного пламени горелки (рис. 22) помещают соль щелочного металла (шарик из рубидиевого стекла – бромид рубидия). В результате атомизации нагретой соли образуются атомы рубидия, диссоциация которых на электроны и ионы, попадающие в электрическое поле, определяет сигнал детектора.

В присутствии соединения, содержащего галоген, азот или фосфор, фоновый ионный ток возрастает. Сигнал детектора пропорционален числу образовавшихся ионов. Таким образом, происходит селективное повышение эффективности ионизации органических соединений, содержащих атомы азота и фосфора. В их число входит ряд чрезвычайно опасных загрязнителей окружающей среды: гербицидов, инсектицидов, пестицидов и фунгицидов.

Надежность идентификации целевых компонентов с использованием ТИД очень высока, так как ТИД не реагирует на углеводороды и большинство органических соединений (в отличие от ПИД), а дает отклик только на соединения, содержащие атомы азота и фосфора. Важным также является тот факт, что чувствительность ТИД

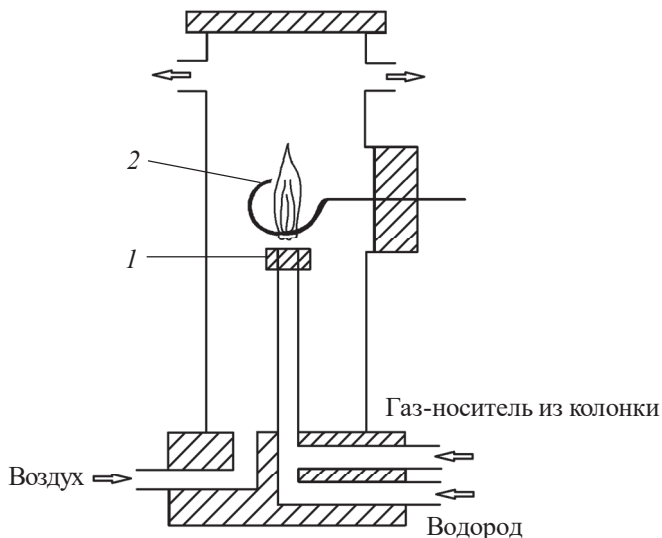


Рис. 22. Схема термоионного детектора (ТИД):

1 – солевой источник; 2 – электрод-коллектор

к пестицидам очень высока – на уровне 1–5 пг, что позволяет избирательно определять остаточные количества пестицидов в воде и почве.

Детектор электронного захвата (ДЭЗ)

Данный детектор является наиболее чувствительным из газохроматографических детекторов. По конструкции ДЭЗ напоминает ПИД и ТИД, но ионизация выходящих из хроматографической колонки веществ в нем осуществляется не в пламени горелки, а за счет радиоактивного источника (рис. 23). Принцип его действия заключается в уменьшении проводимости, вызываемой захватом электронов специфическим анализируемым веществом (например, галогенсодержащими органическими соединениями).

В конструкцию детектора входит радиоактивный источник малой интенсивности (обычно фольга с радиоактивным изотопом никель-63), который испускает электроны высокой энергии. Ионизация молекул газа-носителя (азота или смеси аргона и метана)

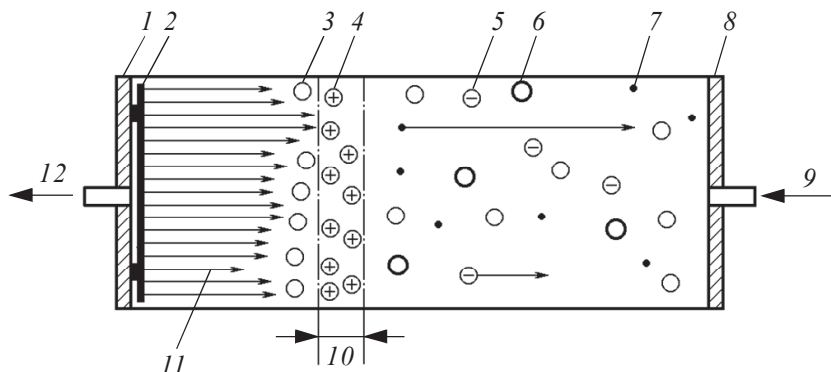
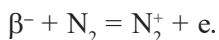


Рис. 23. Схема детектора электронного захвата (ДЭЗ) плоскопараллельной конструкции:

1 – катод; 2 – радиоактивный источник; 3 – молекулы газа-носителя; 4 – положительные ионы газа-носителя; 5 – отрицательные ионы пробы; 6 – молекулы пробы; 7 – электроны; 8 – анод; 9 – вход газа-носителя; 10 – зона ионизации; 11 – β -частицы; 12 – выход газа из детекторов. Скорость дрейфа электрона 10^5 см/с, скорость дрейфа иона – от 1 до 10 см/с, скорость газаносителя в детекторе – от 1 до 2 см/с

приводит к образованию ионов и тепловых электронов, которые и формируют электрический ток в ионизационной камере ДЭЗ:



Когда в нее попадают молекулы галогенсодержащих соединений, тепловые электроны захватываются атомами галогена, и проводимость уменьшается, что приводит к формированию сигнала детектора.

ДЭЗ обычно используется для определения галогенсодержащих соединений, таких как хлорорганические пестициды, полихлорбифенилы (добавляемые к пестицидам для усиления их действия), чрезвычайно опасных полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов, тригалометанов и т. д.

Селективность ДЭЗ к галогенорганическим соединениям позволяет надежно идентифицировать и определять остаточные количества этих чрезвычайно опасных токсикантов в почве и водоемах. Например, этот детектор хорошо зарекомендовал себя при прямых анализах питьевых и подземных вод, в которых содержания вред-

ных примесей находятся на уровне субпикограммов. При этом ДЭЗ дает отклик только на целевые компоненты – растворенные в воде токсичные галогенуглеводороды, являющиеся приоритетными загрязнителями воды. В то же время ДЭЗ не реагирует на углеводороды и примеси большинства других ЛОС. Это позволяет надежно идентифицировать и определять галогенсодержащие ЛОС на фоне множества других загрязнителей.

Трудности при использовании ДЭЗ могут возникать при анализе сильно загрязненных проб (сточные воды промышленных предприятий, аварийные выбросы, коммунальные стоки и т. д.), содержащих множество ЛОС различных классов: амины, спирты, альдегиды, фенолы, соединения серы и др. При анализе подобных проб становится очень важна стадия пробоподготовки.

ДЭЗ (наряду с масс-селективным детектором) позволяет обнаруживать в воздухе, воде, почве очень низкие содержания таких супертоксикантов, как хлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны, концентрации которых в экологических пробах лежат на уровне миллионных и миллиардных долей.

Очень высокая чувствительность ДЭЗ позволяет определять в атмосфере гексафторид серы (тассер, метеорологический индикатор) на уровне фемтограммов (10^{-15} г). Если внести небольшое количество этого вещества в выбросы промышленного предприятия, то можно проследить пути распространения загрязнений в атмосфере по этому индикатору на расстоянии в несколько сотен километров от источника загрязнения.

Кроме этого, ДЭЗ является лучшим детектором для обнаружения и определения в атмосфере компонентов фотохимического смога (пероксиацетилнитрат и родственные ему соединения), токсичных химических соединений (фосген, фториды серы, арсин, фосфин, другие летучие гидриды, тетракарбонил никеля) в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий.

Пламенно-фотометрический детектор (ПФД)

Данный детектор устроен так же, как и пламенно-ионизационный. Выходящие из колонки газового хроматографа компоненты сжигаются в относительно холодном пламени, обогащенном водо-

родом. При этом образуются молекулярные формы, способные к хемилюминесценции. Линии испускания для серы (394 нм) и фосфора (526 нм) выделяются монохроматорами (интерференционными фильтрами) из полосы излучения пламени. Таким образом, ПФД позволяет селективно определять токсичные соединения серы и фосфора на фоне сопутствующих им примесей органических соединений различных классов. ПФД дает возможность селективного обнаружения в воздухе неорганических газов (оксид серы (IV), карбонилсульфид, сероуглерод), органических соединений серы, использующихся в качестве одорантов (метилмеркаптан, сульфиды).

Точно так же ПФД позволяет из множества органических соединений пробы зафиксировать наиболее опасные из них – фосфорорганические соединения, относящиеся к отравляющим веществам нервно-паралитического действия (зарин, зоман, другие эфиры фосфоновых кислот), а также иприт ($S(CH_2CH_2Cl)_2$).

Хемилюминесцентный детектор (ХЛД)

Этот детектор по конструкции подобен ПИД и ПФД. В хемилюминесцентном детекторе серусодержащие вещества сгорают в обогащенном водородом пламени, а образовавшееся неустойчивое соединение SO (монооксид серы) детектируют по хемилюминесцентной реакции с озоном. При этом предел обнаружения соединений серы с помощью ХЛД ($0,002 \text{ мг/м}^3$) в 100 раз ниже, чем у ПФД.

Наряду с ПФД ХЛД успешно применяют для определения в атмосферном воздухе населенных мест опасных одорантов (сероводород, меркаптаны, сульфиды и др.), попадающих в воздух с выбросами целлюлозно-бумажных комбинатов, газо- и нефтеперерабатывающих заводов и предприятий нефтехимической промышленности.

В первоначальном варианте ХЛД элюат взаимодействовал с диоксидом азота, а образовавшийся оксид азота (II) определяли по хемилюминесцентной реакции с озоном. Этим способом можно определять в воздухе оксиды серы и углерода, сероводород и другие соединения серы, а также многие ЛОС: спирты, альдегиды, кетоны, амины, олефины, ароматические соединения и азотсодержащие вещества (в том числе и обладающие выраженной канцерогенной активностью нитрозамины).

Фотоионизационный детектор (ФИД)

В ФИД вещества возбуждаются фотонами, излучаемыми УФ-лампой (водородной, ксеноновой или криптоновой). В этом случае газ-носитель не ионизируется, в то время как попадание в камеру анализируемого вещества вызывает появление фотоионизационного тока, пропорционального концентрации этого вещества. В отличие от ПИД фотоионизационный детектор не разрушает попадающие в него из хроматографической колонки соединения, и его можно использовать в комбинации с другими детекторами, особенно для целей идентификации. Другое преимущество ФИД состоит в более простой конструкции, поскольку ФИД не требует применения пламени и дополнительных газов. Различные УФ-лампы могут обеспечить разную селективность ФИД к различным соединениям.

По чувствительности ФИД примерно в 20 раз превосходит ПИД, и с его помощью можно детектировать многие неорганические газы (оксиды азота, аммиак, сероводород, сероуглерод, фосфин, арсин и т. д.), а также тетраэтилсвинец и многие органические соединения. Особенно низкий предел обнаружения ФИД для ароматических углеводородов (около $0,2 \text{ млрд}^{-1}$), так что его можно считать селективным по отношению к этим приоритетным загрязнениям воды и воздуха (при использовании лампы с энергией 10,2 эВ).

Электролитический кондуктометрический детектор (детектор Холла, детектор по электролитической проводимости) – ЭЛКД

При детектировании галогенсодержащих компонентов с использованием ЭЛКД выходящее из хроматографической колонки вещество восстанавливается водородом в никелевой реакционной трубке при 85°C с образованием газообразного галогенводорода.

Азот превращается в аммиак, сера переходит в оксид углерода (IV), а молекулярный хлор – в хлороводород. Эти процессы происходят в трех отдельных реакторах, в которых продукты растворяются в подходящих растворителях.

При попадании в детектор ионов электропроводность растворителя изменяется, данное изменение фиксируется детектором. Избирательность детектирования определяется условиями реакции,

выбором растворителей и поглотителей. Последние, в свою очередь, применяются для нивелирования помех в определенном режиме детектирования.

ЭДКД обладает хорошей чувствительностью и селективностью по отношению к соединениям с атомами галогенов, серы и азота, что компенсирует сложности процесса детектирования.

Особенно перспективным для экологической аналитической химии является использование комбинации ФИД и ЭЛКД. Последовательное соединение неразрушающего ФИД и ЭЛКД рекомендуется для анализа летучих ароматических и галогенсодержащих соединений в питьевой и поверхностной водах.

В данной методике используется выдувание ЛОС из воды инертным газом с последующим концентрированием примесей в ловушке с твердым сорбентом. После извлечения загрязняющих веществ ловушку нагревают и десорбируют сконцентрированные в ней примеси в токе газа-носителя (гелий) в течение 30 с при температуре 220 °С в капиллярную хроматографическую колонку (105 м × 0,53 мм) с силиконовой НЖФ. В результате получают две хроматограммы – с помощью ФИД и ЭЛКД. Предел обнаружения по этой методике чрезвычайно низок – 0,01–0,1 млрд⁻¹, что позволяет использовать ее не только для определения качества питьевой воды, но и для анализа воды из подземных (артезианских) источников.

Еще большим достоинством подобного рода методик является возможность надежной идентификации целевых компонентов (приоритетных загрязняющих веществ – алкилбензолов и хлор-, бромуглеводородов). Последнее возможно потому, что ФИД очень чувствителен к ароматическим соединениям, а ЭЛКД – к галогенуглеводородам. Поэтому сравнение полученных с использованием рассматриваемых детекторов хроматограмм позволяет различить эти два класса ЛОС.

Такие приемы эффективны для надежной идентификации целевых компонентов в сложных смесях загрязнений, и по надежности они мало чем уступают таким информативным гибридным методам, как хромато-масс-спектрометрия или комбинация ГХ с ИК-спектроскопией.

Атомно-эмиссионный детектор (АЭД)

Этот детектор является элемент-специфичным и по надежности результатов идентификации не уступает гибридным методам. АЭД представляет собой миниатюрный эмиссионный спектрометр и является относительно дорогим прибором.

В атомно-эмиссионных детекторах выходящие из хроматографической колонки вещества атомизируются в высокоэнергетическом источнике, например в микроволновой гелиевой плазме. Образовавшиеся возбужденные атомы излучают свет при возвращении в основное состояние. Излучение света с различными длинами волн диспергируется в спектрометре и измеряется посредством фотодиодной матрицы. Каждый химический элемент характеризуется своим эмиссионным спектром с постоянным соотношением интенсивностей эмиссионных линий, относящихся к одному кластеру.

АЭД, в противоположность пламенно-фотометрическому или термоионному детекторам, каждый из которых избирателен лишь по отношению к соединениям, содержащим фосфор и серу или фосфор и азот соответственно, является детектором со строго регулируемой селективностью по отношению к многочисленным химическим элементам. Так, при настройке на обнаружение в эмиссионных спектрах органических соединений только линий углерода записывается хроматограмма всех анализируемых органических соединений, подобно хроматограмме, получаемой с помощью ПИД. Однако параллельно с детектированием всех углеродсодержащих веществ АЭД позволяет количественно проследить выход из колонки соединений, содержащих наряду с углеродом и водород, кислород, азот, серу, галогены и другие (почти все) химические элементы таблицы Д. И. Менделеева.

АЭД обеспечивает следующие пределы детектирования важнейших загрязнителей: металлоорганические соединения – 0,1 пг/с; углеводороды – 0,2 пг/с (чувствительность выше, чем у ПИД); серусодержащие соединения – 1 пг/с; азотсодержащие соединения – 15 пг/с. Очень высокая селективность по отношению к отдельным элементам является главным преимуществом рассматриваемого детектора.

В отличие от ДЭЗ атомно-эмиссионный детектор позволяет различать галогенорганические соединения, например фтор-, хлор- и броморганические соединения, или осуществлять многоэлементные анализы, просто задавая предварительно, какие атомы будут детектироваться.

Введение диодно-матричной технологии сделало возможным многоволновое детектирование, положенное в основу метода. С помощью АЭД можно одновременно определять несколько десятков элементов.

Чрезвычайно высокая селективность АЭД позволяет определять многие металлоорганические соединения (МОС) на фоне углеводородов и других органических соединений – в воде, воздухе, почве. Такого рода определения возможны только с помощью АЭД. Например, свинецорганические галоиды дериватизируют бромидом бутилмагния до тетраалкильных производных, которые затем анализируют методом ГХ. Высокая селективность и чувствительность определения этих чрезвычайно токсичных веществ достигается при использовании длины волны 406 нм.

Качественный газохроматографический анализ

Для качественной идентификации удобно пользоваться индексами удерживания Ковача, которые являются, по существу, относительными параметрами удерживания. В этом случае за стандарт берут два соседних нормальных алкана с числом атомов углерода z и $z + 1$ соответственно, один из которых элюируется до, а второй после исследуемого соединения x , т. е.

$$t'_{R(z)} < t'_{R(x)} < t'_{R(z+1)}$$

Логарифмический индекс удерживания рассчитывается по формуле

$$I = 100 \frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(z)}}{\lg t'_{R(z+1)} - \lg t'_{R(z)}} + 100z.$$

Количественный газохроматографический анализ

Метод нормировки

Для его использования необходимо, чтобы на хроматограмме были зарегистрированы все компоненты, входящие в состав анализируемой смеси. Доля площади пика соответствует массовой доле компонента. Например, при анализе смеси трех компонентов x , y и z массовую долю компонента x можно рассчитать по формуле

$$c_x = \frac{S_x}{S_x + S_y + S_z} \cdot 100 \%,$$

где S_x , S_y , S_z – площади пиков соответствующих компонентов.

Эту формулу используют только в том случае, если детектор одинаково чувствителен к каждому из разделяемых компонентов смеси, т. е. компоненты смеси, взятые в одинаковых количествах, дают одну и ту же площадь пика.

Если же чувствительность детектора различна по отношению к каждому из компонентов пробы, то используют поправочные коэффициенты f_x , f_y , f_z , учитывающие чувствительность детектора к данному компоненту. Формула для расчета в этом случае записывается так:

$$c_x = \frac{S_x f_x}{\sum S_n f_n} \cdot 100 \%.$$

Поправочные коэффициенты получают при анализе стандартных серий и рассчитывают по формуле

$$f_x = \frac{S_{\text{ст}}}{S_x} \cdot \frac{c_x}{c_{\text{ст}}} \cdot f_{\text{ст}},$$

где S_x , $S_{\text{ст}}$ – площади пиков определяемого и стандартного вещества; c_x , $c_{\text{ст}}$ – массовые доли определяемого и стандартного вещества; $f_{\text{ст}}$ – поправочный коэффициент стандартного вещества.

Метод внутреннего стандарта

Данный метод предусматривает введение в анализируемый образец известного количества эталонного соединения.

Поправочный множитель k рассчитывают по хроматограмме стандартной смеси эталонного соединения и определяемого вещества:

$$k = \frac{S_{\text{ст}}}{S_i} \cdot \frac{c_i}{c_{\text{ст}}}.$$

Расчет концентрации определяемого вещества ведут по формуле

$$c_i = \frac{S_i}{S_{\text{ст}}} \cdot k \cdot C_{\text{ст}}.$$

Для количественных расчетов в методе ГХ используют площадь пика. Определяют ее несколькими способами:

- 1) пик интерпретируют как треугольник; это дает погрешность около 4 %;
- 2) площадь рассчитывают как произведение высоты пика на ширину на половине высоты; погрешность данного способа составляет 2,5 %;
- 3) используют электронный интегратор; при этом погрешность около 0,4 %.

Методы идентификации загрязняющих веществ

Качественное определение загрязнителей является наиболее важной стадией их газохроматографического определения. Ошибка на стадии идентификации делает бессмысленным последующий количественный анализ.

В реальных смесях загрязнений воздуха, воды и почвы может одновременно присутствовать более 100 компонентов, относящихся к соединениям разных классов (предельные и непредельные алифатические и ароматические углеводороды, спирты, кетоны, альдегиды, амины, меркаптаны и т. д.). Среди них всегда найдется по крайней мере несколько соединений с близкими временами удерживания, которые на хроматограмме трудно отличить друг от друга.

Для того чтобы идентификация целевых компонентов была более надежной, в практике анализа объектов окружающей среды применяют комбинации параметров удерживания аналитов и зависимостей этих параметров от свойств определяемых загрязнителей. В качестве таких свойств могут выступать температура кипения,

молекулярная масса, количество атомов углерода в молекуле соединения и т. д. Для увеличения надежности идентификации загрязнителей также используются селективные детекторы, реакционная газовая хроматография (РГХ) и некоторые другие приемы (табл. 15). Тем не менее перечисленные способы не являются универсальными и не позволяют однозначно охарактеризовать качественный состав сложных по составу объектов, содержащих загрязнители.

Очень высокой информативности можно добиться с помощью приемов РГХ, которая представляет собой сочетание хроматографического разделения с идентификацией целевых компонентов на основе тех или иных вариантов химических реакций. Особенно популярны такие приемы РГХ, как получение производных и реакции вычитания.

В первом случае аналит обрабатывают определенным реагентом и получают его производное, определяемое высокочувствительным детектором (ДЭЗ, ПИД, ТИД, ЭЛКД и т. д.). Эту реакцию можно проводить до или после хроматографического разделения. Данный способ применим для надежного определения в сложных смесях органических загрязнителей альдегидов (содержащихся в автомобильных выхлопных газах), фенолов, канцерогенных аминов, спиртов, кислот и т. д.

Другим приемом РГХ являются реакции вычитания (удаления). Суть метода заключается в том, что в термостате хроматографа (до или после колонки) располагают короткую трубку-реактор (длиной 2–10 см), заполненную сорбентом или химическим реагентом. Некоторые из компонентов смеси после их разделения в хроматографической колонке поглощаются (вычитаются, задерживаются) в этом реакторе, образуя нелетучие соединения. Таким образом, если получить две хроматограммы одной и той же смеси загрязнителей (одну в обычном варианте, другую – после реактора), то на второй хроматограмме будут те же пики, что и на первой, но за «вычетом» некоторых соединений, которые прореагировали с наполнителем реактора. Примеры реагентов, используемых в методах вычитания, приведены в табл. 16.

Особенности описанных, а также других методов РГХ обобщены в табл. 17.

Способы качественного хроматографического определения примесей для случаев, когда в анализируемой смеси присутствуют соединения различных классов

Метод идентификации	Преимущества метода	Недостатки метода	Информативность, %
Логарифмические зависимости вида $\lg V'_R - nC$	Относительно высокая достоверность качественного определения	Требует большого количества эталонных соединений. Проблема выбора эталонов	60–70
Индексы удерживания	Отсутствует необходимость специального приборного оформления	Совпадение индексов для соединений, относящихся к различным классам	50–60
Селективные детекторы	Высокая надежность идентификации	Ограниченная информативность детекторов применительно к соединениям, относящимся к различным классам	70–90
Применение разных НЖФ	Высокая надежность	Сложность отождествления хроматограмм, получаемых на разных НЖФ	60–70
Гибридные методы (ГХ/МС, ГХ и ИК и т. д.)	Очень высокая надежность и информативность	Высокая стоимость аппаратуры и обслуживания	90–100
ГГХ	Высокая информативность	Недостаточное количество информации о применяемых реакциях, артефакты, возможность протекания побочных реакций	70–90

Реагенты, используемые в методе вычитания

Удаляемые соединения	Реагенты
Предельные и непредельные алифатические углеводороды	Молекулярные сита, карбамид
Серусодержащие производные углеводородов	Ацетат свинца, хлорид ртути
Вода	Карбид кальция
Фенолы	Гидроксид натрия на кварце
Амины	Фосфористая кислота
Кислоты	Гидроксиды калия и натрия, оксид цинка, оксид свинца
Ацетилен	5 % нитрата серебра на хромосорбе
Органические основания (ароматические амины, пиридиновые основания и т. д.)	Фосфорная кислота
Сульфиды, меркаптаны	Соли ртути, свинца, серебра

В заключение необходимо отметить, что наиболее надежными методами идентификации загрязняющих веществ являются гибридные методы, основанные на хроматографическом разделении токсичных веществ с последующей их идентификацией с помощью спектральных детекторов (ИК-, масс- или атомно-эмиссионный спектрометры).

***Применение метода газовой хроматографии
в анализе объектов окружающей среды***

Определение загрязнений воздуха

Анализ городского воздуха: измерение содержаний (концентраций) летучих органических соединений (углеводородов, альдегидов, кетонов, хлоруглеводородов, спиртов, аминов и т. д.).

**Методы РГХ,
используемые для идентификации загрязнений воздуха**

Метод	Достигаемая цель	Преимущества	Недостатки
Получение производных	Повышение селективности определения	Расширение возможностей метода, очень высокая селективность	Снижение точности определения, длительность анализа
Реакции вычитания	Идентификация компонентов сложной смеси загрязнений	Повышение надежности результата идентификации	Побочные реакции, недостаточно полная информация о свойствах применяемых реагентов и сорбентов
Селективные химические реакции после хроматографического разделения	Высокая надежность результатов идентификации	Простота, доступность	Возможность побочных реакций
Селективная экстракция	Повышение селективности определения загрязнений	Повышение надежности идентификации	Невысокая избирательность растворителей
Хемосорбционное концентрирование	Упрощение состава анализируемой смеси, высокая надежность идентификации	Повышение селективности определения примесей	Ограниченный набор хемосорбентов
Хроматораспределительный метод	Повышение надежности идентификации	Возможность совместного использования константы распределения и величин удерживания	Недостаточная информация о коэффициентах распределения

Метод	Достигаемая цель	Преимущества	Недостатки
Реакционно-сорбционное концентрирование	Повышение надежности идентификации, улучшение метрологических характеристик методик	Уменьшение вероятности химического превращения пробы	Недостаточно полная информация о сорбентах и реагентах

Определение отравляющих веществ (в основном чрезвычайно токсичных фосфорорганических соединений, относящихся к веществам нервнопаралитического действия). Эта проблема является наиболее актуальной при функционировании технологий уничтожения химического оружия. Наиболее часто отравляющие вещества определяют в атмосфере в местах хранения (на складах), захоронения (остатки отравляющих веществ в почве) и при контроле процесса уничтожения отравляющих веществ.

Анализ твердых частиц (жидких и твердых аэрозолей): определение органических соединений, сорбированных на твердых частицах. В качестве метода пробоотбора используется улавливание твердых частиц на фильтр с последующим их извлечением подходящим способом. В случае одновременного присутствия в воздухе паров и аэрозоля для пробоотбора применяют комбинацию фильтра и сорбента.

Определение загрязняющих веществ в воде

Определение нефтепродуктов.

Летучих органических соединений. Для извлечения ЛОС из воды используют три основных метода: жидкостную, твердофазную экстракцию и стриппинг (газовую экстракцию).

Анилинов и нитроароматических соединений, многие из которых обладают выраженной канцерогенной активностью.

Определение хлор-, азот- и фосфорорганических пестицидов (химические средства борьбы с микроорганизмами, растениями

и животными, вредоносными или нежелательными с точки зрения экономики или здравоохранения), которые в подавляющем большинстве являются высокотоксичными соединениями. Обязательному контролю в воде подлежат более 100 хлор-, азот- и фосфорсодержащих пестицидов (аметрин, прометрин, нитрофен, алдрин, гептахлор, паратион и др.), а также более 40 полихлорированных и полибромированных бифенилов, добавляемых к пестицидам для усиления их действия.

Определение оловоорганических соединений, способных накапливаться в донных отложениях и обладающих чрезвычайно высокой токсичностью. Предварительно по реакции Гриньяра с метилили пентилмагнийбромидом получают производные (алкильные соединения олова), которые затем анализируют методом газовой хроматографии с использованием АЭД.

*Определение загрязняющих веществ
в почве и донных осадках*

Определение диоксинов.

Металлорганических соединений (олова, ртути, свинца, мышьяка, меди, кадмия, селена, сурьмы и т. д.).

Пестицидов и ПАУ.

Высокоэффективная жидкостная хроматография

В классическом варианте жидкостной хроматографии в стеклянную колонку длиной 1–2 м, заполненную сорбентом (размер частиц не менее 100 мкм), вводят анализируемую пробу и пропускают элюент. Скорость прохождения элюента под действием силы тяжести мала, а продолжительность анализа значительна. Благодаря использованию сорбентов с размером частиц 5–10 мкм, нагнетательных насосов, чувствительных детекторов, произошел переход от классической хроматографии к ВЭЖХ. Быстрый массоперенос при высокой эффективности разделения позволяет использовать ВЭЖХ для разделения и определения молекул (адсорбционная и распределительная хроматография), для разделения и определения ионов (ионообменная, ионная, ион-парная хроматография), для разделения макромолекул (эксклюзионная хроматография).

ВЭЖХ часто ошибочно выделяют в качестве оригинального хроматографического метода. На самом деле ВЭЖХ – это не более чем высокоэффективный режим проведения любого хроматографического процесса.

Схема устройства жидкостного хроматографа приведена на рис. 24.

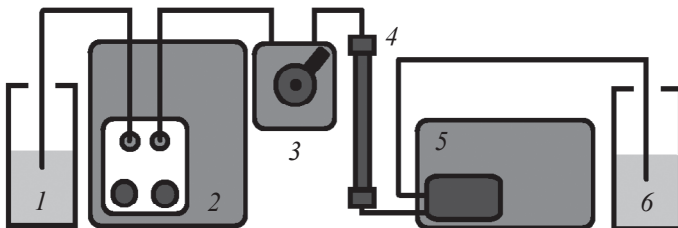


Рис. 24. Схема устройства жидкостного хроматографа:

- 1 – емкость для забора элюента; 2 – насосная система; 3 – система ввода пробы;
4 – хроматографическая колонка; 5 – система детектирования;
6 – емкость для слива элюата

Насосы, входящие в состав жидкостного хроматографа, должны обеспечивать постоянную скорость потока жидкости от 0,1 до 10 см³/мин при давлении 400 атм.

Система дегазации жидкости служит для удаления растворенных газов из растворителей, что необходимо для обеспечения работы детекторов.

Сложное градиентное устройство позволяет производить отбор элюентов из нескольких емкостей в смеситель.

В жидкостной хроматографии обычно используются прямые колонки длиной 10, 15 или 25 см, диаметром 4–5 мм из стекла или нержавеющей стали.

Все детали системы должны изготавливаться из химически инертных материалов.

Сорбенты и элюенты для ВЭЖХ выбирают в зависимости от реализуемого варианта хроматографии.

Детекторы в жидкостной хроматографии

В отличие от газовой хроматографии, в жидкостной хроматографии применяют гораздо меньше детекторов (не более 20 типов),

которые можно разделить на оптические, электрические и электрохимические.

Рефрактометрический детектор (РМД)

Этот детектор является универсальным. Его принцип действия основан на дифференциальном измерении показателя преломления чистого растворителя и раствора анализируемого вещества в этом растворителе. Основными недостатками РМД, делающими его менее популярным в сравнении с ультрафиолетовым детектором, являются недостаточно высокая чувствительность и несовместимость с градиентами давления.

Ультрафиолетовый детектор (УФД)

Данный детектор относится к селективным, поскольку реагирует только на вещества, поглощающие свет в УФ-области спектра (190–380 нм). В настоящее время более 60 фирм серийно производят УФД с фиксированной или переменной длиной волны. Этот детектор гораздо чувствительнее РМД, но высокочувствительная запись спектров стала реальностью лишь недавно – с началом использования детектора на диодной матрице (ДМД), работающего как в ультрафиолетовой, так и в видимой области спектра. В таком детекторе матрица фотодиодов (их более 200) постоянно регистрирует сигналы в УФ- и видимой части спектра, обеспечивая таким образом запись спектров в режиме сканирования. Это позволяет непрерывно снимать при высокой чувствительности неискаженные спектры быстро проходящих через спектральную ячейку компонентов.

Данные, полученные от ДМД одновременно на различных длинах волн, обрабатываются и оцениваются с помощью программного обеспечения, которое производит поиск в специальной библиотеке, выделяет сигнал на определенной длине волны для повышения селективности, вычитает фон и осуществляет другие операции. По сравнению с детектированием на одной длине волны, которое не дает информации о «чистоте» пика, возможности сравнения полных спектров диодной матрицы обеспечивают получение результата идентификации с гораздо большей степенью достоверности.

УФД на диодной матрице имеет низкий предел детектирования. В сочетании с извлечением токсичных примесей из воды методом твердофазной экстракции могут быть достигнуты относительно высокие уровни обогащения пробы. Например, определение пестицидов становится возможным при их содержании в питьевой воде на уровне 0,05 мкг/дм³ и ниже. Этот детектор незаменим при определении очень низких содержаний гербицидов, пестицидов, фенолов, ПАУ и других приоритетных загрязнителей воды, воздуха и почвы.

Флуоресцентный детектор (ФЛД)

Детектор является вторым по популярности детектором в жидкостной хроматографии после ультрафиолетового. Принцип его действия основан на измерении испускаемого молекулами света (электромагнитного излучения). Молекулы некоторых соединений излучают часть поглощенной радиации (обычно в видимом диапазоне) в форме излучения более низкой энергии, с большей длиной волны. Это излучение может быть измерено и использовано для определения концентрации вещества.

ФЛД обладает очень высокой чувствительностью и селективностью. Детектор используется для определения многих способных флуоресцировать загрязнителей окружающей среды, в том числе ПАУ. Чрезвычайно мощным инструментом для надежного и чувствительного детектирования ПАУ является последовательное соединение детектора на диодной матрице и ФЛД. Высокая чувствительность ФЛД стимулирует разработку надежных автоматических реакторов для перевода нефлуоресцирующих веществ в форму флуоресцирующих производных и последующего их детектирования с помощью рассматриваемого детектора.

Электрохимический детектор (ЭХД)

Детектор используется для обнаружения и количественного определения токсичных веществ, которые легко окисляются или восстанавливаются (фенолы, альдегиды, кетоны, амины, меркаптаны, ароматические нитро- и галогенпроизводные и особенно бензидины).

Масс-спектрометрический детектор (МСД)

Широкое применение этого детектора в ВЭЖХ ограничивает то обстоятельство, что его соединение с жидкостным хроматографом требует специального интерфейса.

Качественный анализ

Идентификация компонентов сложных смесей органических загрязнений в ВЭЖХ, как в ГХ, является наиболее трудной частью аналитической процедуры определения загрязняющих веществ. Результатам идентификации, полученным с использованием только времен удерживания, в полной мере доверять нельзя. Наиболее надежными способами идентификации являются:

- применение нескольких селективных детекторов;
- получение производных определяемых веществ;
- использование комбинаций методов: ВЭЖХ и газовой хроматографии, ВЭЖХ и тонкослойной хроматографии и т. д.

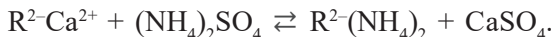
Чем больше разнородных способов идентификации использовано, тем более надежны полученные результаты.

Определение загрязнений воздуха, воды и почвы

Метод ВЭЖХ несколько реже используют для определения органических загрязнений в воздухе и почве, чем в воде. Однако этот метод является незаменимым при определении в воздухе токсичных высокомолекулярных соединений, а также для обнаружения и количественного определения высококипящих органических соединений, летучесть которых недостаточна для их анализа методом ГХ. К ним в первую очередь относятся различные супертоксиканты: диоксины, пестициды, ПАУ, полихлорбифенилы, фенолы, имины и амины, полициклические карбонильные соединения, азаарены (азотсодержащие гетероциклические углеводороды) и их метильные производные, присутствующие в табачном дыме. Важным аспектом применения ВЭЖХ в анализе объектов окружающей среды является определение гербицидов (феноксисукусные кислоты, замещенные фенилмочевины и пиразон, триазиновые гербициды и т. д.) и бензидинов (ядовитые канцерогенные соединения, образующиеся в качестве промежуточных продуктов при синтезе красителей) в почвенной и питьевой воде.

Ионообменная хроматография

История ионообменной хроматографии (ИХ) началась в 1850 г., когда английский агрохимик Томпсон впервые применил данный метод при исследовании ионообменных свойств почв. Изученный им процесс можно выразить уравнением реакции:



Ионообменные материалы подразделяются на неорганические и органические.

Среди неорганических ионообменных материалов выделяют природные и синтетические. К природным относятся цеолиты, полевые шпаты, глинистые материалы. В большинстве своем это алюмосиликаты, способные участвовать в ионообменных равновесиях, например по уравнению



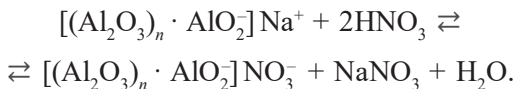
К синтетическим ионообменникам относят силикагель, алюмосиликаты, труднорастворимые оксиды и гидроксиды, полимерные соли циркония, соли гетерополикислот.

На основе оксида алюминия можно получить разные типы ионообменников:

а) алюминатный оксид алюминия получают пропусканием CO_2 через раствор алюмината натрия. Такой материал обладает катионообменными свойствами:



б) анионит на основе оксида алюминия:



Силикагель (рис. 25) является слабокислотным катионитом. Для специальных целей применяются иониты на основе солей циркония (рис. 26).

Преимущества неорганических ионообменных материалов:

1. Высокая селективность к близким по свойствам компонентам (ионам).

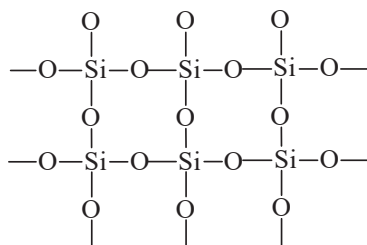


Рис. 25. Структура силикагеля

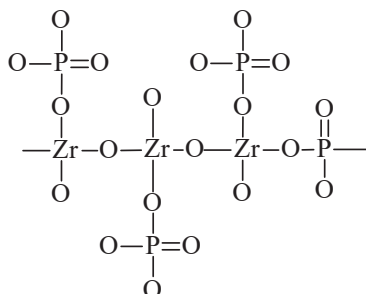


Рис. 26. Структура ионита на основе фосфата циркония

2. Устойчивость к действию сильных окислителей и восстановителей.

3. Устойчивость к действию радиоактивного излучения.

4. Высокая термостойкость.

Недостатки:

1. Трудно гранулируются.

2. Малые скорости обмена.

3. Невысокая обменная емкость.

Органические ионообменные смолы

В 1935 г. Б. А. Адамс и Э. Л. Холмс обнаружили свойство обменивать ионы у синтетических органических полимеров, тем самым пополнив группу известных ионитов ионообменными смолами.

Важнейшей составляющей ионообменных смол является матрица, которая может быть получена путем поликонденсации и полимеризации.

Поликонденсационная матрица получается поликонденсацией фенола и формальдегида (рис. 27).

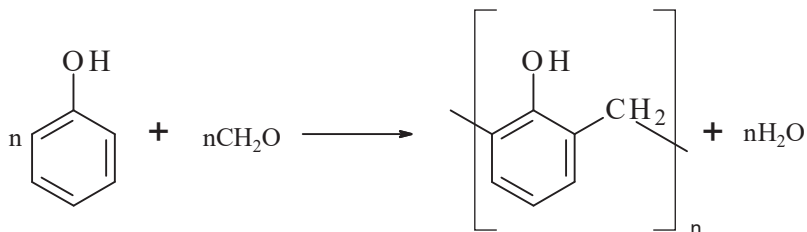


Рис. 27. Схема поликонденсации фенола и формальдегида

Наиболее распространенная матрица – сополимер стирола и дивинилбензола, схема образования которого приведена на рис. 28.

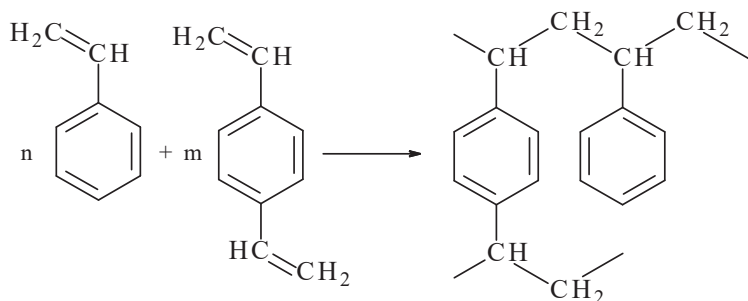


Рис. 28. Схема сополимеризации стирола и дивинилбензола

К наиболее часто используемым синтетическим катионитам относятся катионит универсальный КУ-1 (рис. 29) и катионит буферный КБ-2 (рис. 30).

Ионит КУ-1, в отличие от КБ-2, является бифункциональным, так как содержит две ионогенные группы: $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{OH}$. Ион $-\text{SO}_3^-$ называют фиксированным ионом, а H^+ – противоионом.

К синтетическим анионитам относится, например, АВ-17 (Dowex 1, Amberlite IRA-400). Его структурная формула приведена на рис. 31. Ионогенной группой является $\text{Cl}^- \text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, фиксированный ион $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, противоион Cl^- .

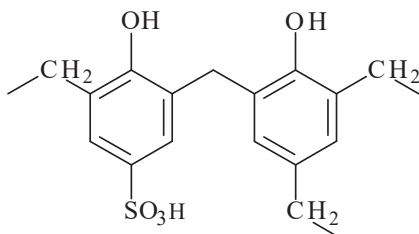


Рис. 29. Структурная формула катионита КУ-1

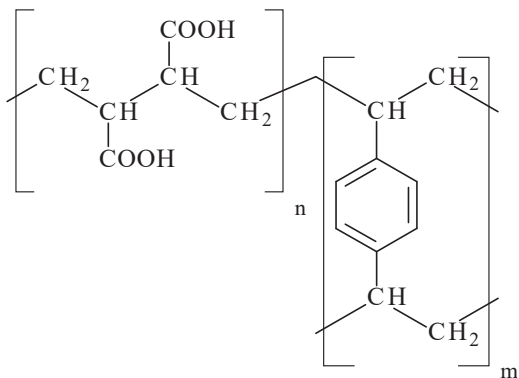


Рис. 30. Структурная формула катионита КБ-2

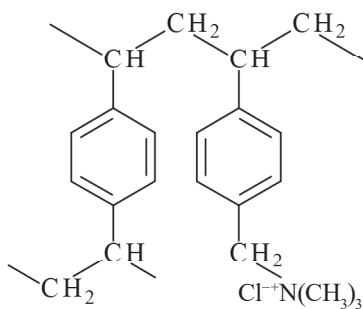


Рис. 31. Структурная формула анионита АВ-17

Для ИХ характерны два общих подхода при выборе условий разделения.

В простейшем случае рассматривают различия в прочности сорбции ионов, определяемой их зарядом и радиусом в соответствии с рядами селективности. В качестве элюента выбирают раствор, содержащий любой из одноименно заряженных ионов, менее прочно удерживаемых ионитом по сравнению с разделяемыми. Этот ион не должен мешать аналитическому определению в получаемых фракциях элюата. При этом достигаются минимальные коэффициенты селективности. Обеспечить увеличение селективности можно только при использовании ионитов с другими функциональными группами либо изменив степень поперечной сшивки полимерной матрицы.

Второй подход к выбору условий разделения методом ИХ основан на использовании реакций комплексообразования в жидкой фазе и открывает значительно большие возможности для повышения коэффициента селективности в системе ионит – раствор. В этом случае элюирование из ионита достигается в результате смещения равновесия в растворе в сторону образования комплексных соединений или продуктов их диссоциации. При использовании в качестве элюентов растворов комплексообразователей значения коэффициента селективности близки к отношению констант устойчивости комплексов разделяемых элементов.

Основные особенности и преимущества ИХ:

- низкий предел обнаружения (до 1 нг/см^3 без предварительного концентрирования);
- возможность одновременного определения большого числа неорганических и органических ионов, а также одновременного определения катионов и анионов;
- высокая селективность определения ионов в сложных смесях и экспрессность (можно определять 10 ионов за 15–20 мин., а при градиентном элюировании – 22 иона за 25 мин.);
- широкий диапазон определяемых содержаний (от 1 нг/см^3 до 1000 мг/дм^3 без разбавления);
- простота подготовки пробы к анализу (во многих случаях возможен прямой анализ без пробоподготовки);
- малый объем анализируемой пробы ($0,1\text{--}0,5 \text{ см}^3$);

– возможность использования различных детекторов и их комбинаций, что позволяет обеспечить высокую селективность определения и надежные результаты идентификации целевых компонентов.

Детекторы в ионообменной хроматографии

Чаще всего в ИХ используют кондуктометрический детектор, принцип действия которого основан на измерении сопротивления проводящей среды (раствора электролита). Детектор представляет собой проточную ячейку объемом менее 10 мм³, соединенную с двумя электродами (из платины, золота или нержавеющей стали). Сопротивление ячейки, как правило, измеряют с помощью моста сопротивления Уитстона.

Помимо кондуктометрического детектора в ИХ применяют многие детекторы, используемые в ВЭЖХ: ультрафиолетовый, рефрактометрический, атомно-эмиссионный, масс-спектрометрический, ионоселективные электроды и т. д.

Наиболее надежные результаты можно получить при использовании сочетаний нескольких детекторов. Надежная идентификация может быть реализована с помощью селективных детекторов. Например, для определения бромид- и фторид-ионов лучшим является детектор на основе ионоселективных электродов, для определения нитрат-иона – ультрафиолетовый. С помощью ААС также можно селективно определять низкие содержания органических и неорганических соединений.

Определение загрязнений воздуха

Метод ИХ является особенно успешным для определения токсичных химических соединений, которые трудно анализировать методом газовой хроматографии.

Например, метод удобно использовать для определения в воздухе формальдегида, ацетальдегида, диоксида серы, синильной кислоты, аммиака, аминов, сульфурилфторидов и т. д. Метод определения ацетальдегида и формальдегида основан на их окислении в ацетат- и формиат-ионы. Трудности определения сульфурилфторида (фумигант, бесцветный токсичный газ) методом ГХ связаны с его гидролизом. В результате этой реакции образуются сульфат-ион и фторид-ион, которые легко можно определить методом ИХ.

Метод ИХ положен в основу ряда стандартных методик определения токсичных веществ в воздухе рабочей зоны: HF, HCl, HBr, твердых и газообразных фторидов и хлоридов, паров HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCN и цианидов, аммиака, диоксида серы, метиламина, муравьиной кислоты, токсичных соединений мышьяка и т. д. Необходимо отметить, что в отличие от ГХ, где определение, к примеру, реакционноспособных минеральных кислот сопряжено со значительными трудностями и возможно лишь в варианте реакционной газовой хроматографии, применение ИХ существенно упрощает методику и делает само определение более надежным.

Определение загрязняющих веществ в воде

Анализ вод является главным аналитическим применением ИХ, поскольку многие загрязнители хорошо растворимы в воде и находятся в ней в виде ионов. С помощью рассматриваемого метода в воде можно идентифицировать и определить тяжелые металлы в виде ионов, неорганические анионы, а также способные к образованию ионов при взаимодействии с водой органические соединения.

В табл. 18 приведены некоторые примеры хроматографического анализа смесей анионов в различных водах. С помощью метода ИХ в воде можно одновременно определять 8 и более анионов. Для выполнения подобных анализов с помощью ГХ требуется предварительное получение летучих органических производных рассматриваемых анионов, что существенно усложняет анализ. Предел определения анионов методом ИХ находится в интервале 0,001–0,05 мг/дм³.

Одной из важнейших областей применения ИХ является определение в воде анионов органических кислот. В качестве детектора в данном случае могут использоваться ультрафиолетовый, кулонометрический, кондуктометрический или масс-спектрометрический. Наличие карбоновых кислот в реках и водоемах служит индикатором попадания в них навоза во время паводка.

Метод ИХ позволяет определять в воде алифатические амины (являющиеся токсичными одорантами), многие из которых обладают выраженной канцерогенной активностью. Данный метод позво-

**Определение неорганических анионов в водах
методом ионообменной хроматографии**

Объект анализа	Определяемые анионы	Элюент	Скорость потока, см ³ /мин	Определяемые концентрации, мг/дм ³	Предел обнаружения, мг/дм ³
Речная и сточная воды	NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻	1,5 ммоль/дм ³ Na ₂ CO ₃ + + 5,0 ммоль/дм ³ NaHCO ₃	2,5	0,025–1,0 (NO ₃ ⁻) 0,05–1,0 (PO ₄ ³⁻)	0,007 (NO ₃ ⁻) 0,017 (PO ₄ ³⁻)
Речная, грунтовая и сточная воды	F ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , I ⁻ , ClO ₄ ⁻ , SCN ⁻	1 ммоль/дм ³ тирозин (рН 10,8)	1,8	0,02–250	0,01
Речная, водопроводная и грунтовая воды	SeO ₃ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻ , AsO ₄ ³⁻ в присутствии F ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	2,5–3,0 ммоль/дм ³ Na ₂ CO ₃ + 1,5–2,4 ммоль/дм ³ NaHCO ₃	1,5	0,05–0,25 мкг	0,018–1,2 мкг (Se) 0,47–0,85 мкг (As)

ляет определять не только неорганические катионы и анионы, но и ионы органических соединений, многие из которых являются чрезвычайно опасными.

Определение загрязнений почвы

В почве (и донных отложениях) методом ИХ определяют те же загрязняющие вещества, что и в воде. В основном к ним относятся различные неорганические анионы (нитриты, нитраты, хлориды, сульфаты и т. д.), катионы металлов, а также органические ионы. Особое значение имеет контроль загрязнения почвы минеральными солями – хлоридами натрия и калия, которыми посыпают улицы в целях борьбы с гололедом. Эти соли остаются в почве долгое время и отрицательно влияют на рост деревьев и кустарников, ухудшая экологическую ситуацию в городах. Вместе с убираемым снегом они попадают в городские водоемы и также загрязняют их.

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Атомно-эмиссионная спектроскопия

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) основана на получении и детектировании линейчатого спектра, испускаемого при излучательной дезактивации возбужденных уровней (переход электронов между верхними возбужденными уровнями и более низкими основными).

Линейчатый спектр специфичен для данного элемента. Выбор линии, ее выделение с помощью диспергирующей системы позволяют установить присутствие данного элемента в пробе, а также определить его концентрацию.

Качественный атомно-эмиссионный спектральный анализ заключается в идентификации спектральных линий в спектре пробы с помощью таблиц спектральных линий элементов.

Для каждого элемента желательно выбрать «последнюю» спектральную линию и по ней проводить его идентификацию. «Последней» называется спектральная линия, которая при уменьшении ко-

личества (концентрации) элемента исчезает в спектре последней при выбранном для проведения эксперимента способе возбуждения спектра.

Последними, т. е. наиболее яркими, обычно являются спектральные линии, соответствующие переходу электрона с ближайшего возбужденного уровня на невозбужденный, т. е. линии резонансной серии.

Количественный атомно-эмиссионный анализ

Интенсивность спектральной линии зависит от концентрации элемента в пробе согласно эмпирическому уравнению Ломакина – Шайбе.

Зависимость обычно представляется в логарифмических координатах:

$$\lg I = \lg a + b \cdot \lg C.$$

На этом уравнении основаны все существующие количественные методы эмиссионного спектрального анализа.

Атомно-эмиссионная спектроскопия, как и большинство других физико-химических и физических методов анализа, является методом относительным, т. е. требующим предварительной градуировки аналитической системы.

Блок-схема атомно-эмиссионного спектрометра приведена на рис. 32.

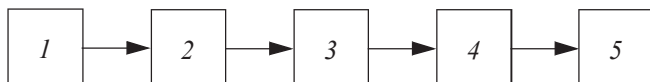


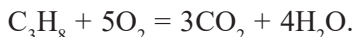
Рис. 32. Блок-схема атомно-эмиссионного спектрометра:

- 1 – источник излучения; 2 – система введения или транспортировки пробы;
3 – оптическая диспергирующая система; 4 – детектор;
5 – сбор и обработка информации (ПК)

Источники излучения в АЭС

Пламя (фотометрия пламени)

Используется химическая реакция между горючим газом и газом-окислителем – это старейший источник излучения в АЭС:



Данный метод определения щелочных и щелочноземельных элементов является недорогим. Метод уходит из употребления, чаще используется для этой цели ААС.

Пламенную фотометрию используют для определения щелочных (натрий, калий, литий, цезий, рубидий) и щелочноземельных (магний, кальций, бериллий, стронций, барий), а также некоторых других металлов (свинец, галлий, таллий, индий, марганец). Для щелочных металлов предел определения (ПО) ниже, чем в случае атомной абсорбции, а интервал определяемых содержаний составляет 0,001–0,1 мг/дм³, для остальных металлов ПО равен 0,1–5 мг/г. В табл. 19 приведены важнейшие элементы, которые можно определять методом фотометрии пламени.

Т а б л и ц а 19

**Важнейшие элементы, определяемые
методом фотометрии пламени**

Элемент	λ_{\max} , нм	Минимальная концентрация, мкг/см ³
Li	670,8	0,05
Na	589,0; 589,6	0,002
K	766,5; 769,9	0,05
Ca	422,7	0,05
Sr	460,7	0,05
Ba	455,4	2
B	518	5
Ga	417,2	1
In	451,1	1
Mg	285,2	2
Pb	368,4	20
Cu	324,8	1
Ag	338,9	0,5

Метод удобен при определении щелочных и щелочноземельных металлов в сточных и природных водах. При этом немаловажна высокая чувствительность метода, поскольку, к примеру, для лития ПДК равна $0,03 \text{ мг/дм}^3$, а для свинца – $0,1 \text{ мг/дм}^3$.

Электрическая дуга

Электрическая дуга – это устойчивый электрический разряд с высокой плотностью тока и низким напряжением горения между двумя электродами.

Свободное горение дуги приводит к блужданию разряда и высоким флуктуациям сигнала (рис. 33). Поэтому дуга используется главным образом в качественном анализе. Температура в дуге $5000\text{--}7000 \text{ К}$.

Электрическая искра

Искровой разряд получают, прикладывая высокое напряжение между двумя электродами. Это перемежающийся, пульсирующий разряд высокого напряжения и относительно низкой средней силы тока. Длительность искры – несколько микросекунд. Аналитический промежуток между электродами – $3\text{--}6 \text{ мм}$.

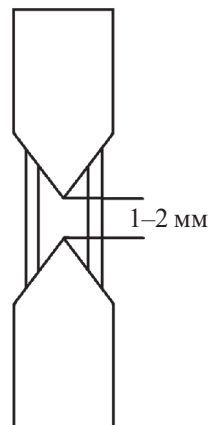


Рис. 33. Схема возникновения электрической дуги

Индуктивно-связанная плазма

Индуктивно-связанная плазма (ИСП) – это тип газового разряда, возбуждаемого переменным магнитным полем при помощи индукционной катушки (индуктора). Для возбуждения ИСП используется кратковременный разряд высокочастотной искры, который вызывает ионизацию инертного газа, обычно аргона. После этого автоматически включается высокочастотный генератор. Внутри катушки образуется ярко светящаяся плазма, а на конце кварцевой трубки появляется факел (рис. 34). Мгновенно формируется самоподдерживающаяся аргоновая плазма с температурой $6\,000\text{--}10\,000 \text{ К}$. Чтобы кварц не плавился, используют охлаждающий аргон.

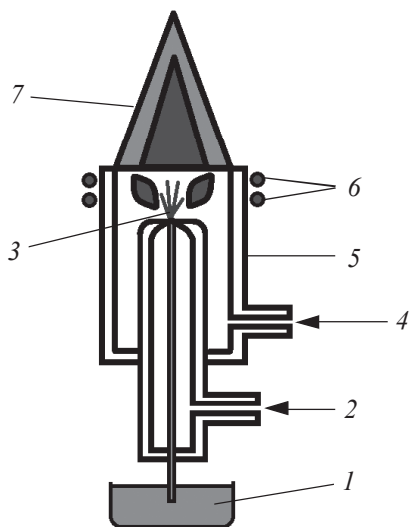


Рис. 34. Схема получения высокочастотной индуктивно-связанной плазмы:
 1 – анализируемый раствор;
 2 – аргон для распыления раствора;
 3 – аэрозоль; 4 – аргон для образования плазмы;
 5 – кварцевая трубка;
 6 – индукционная катушка;
 7 – факел плазмы

Сравнение атомизаторов, используемых в методе АЭС, приведено в табл. 20.

Т а б л и ц а 20

Основные типы атомизаторов в АЭС

Тип источника атомизации	$T, ^\circ\text{C}$	Состояние пробы	$C_{\min}, \%$	$S_r, \%$
Пламя	1 500–3 000	Раствор	10^{-7} – 10^{-2}	0,01–0,05
Электрическая дуга	3 000–7 000	Твердая	10^{-4} – 10^{-2}	0,1–0,2
Электрическая искра	10 000–12 000	Твердая	10^{-3} – 10^{-1}	0,05–0,10
Индуктивно-связанная плазма (ИСП)	6 000–10 000	Раствор	10^{-8} – 10^{-2}	0,01–0,05

Метод АЭС требует градуировки по эталонам или стандартным образцам.

К стандартным образцам или образцам сравнения предъявляют следующие требования:

1. Общий химический и фазовый состав стандартных образцов должен быть идентичен составу проб по всем макро- и микрокомпонентам.

2. Диапазон концентраций определяемых элементов в эталонах должен быть шире, чем в пробах. Экстраполяция в область больших или меньших концентраций может привести к возникновению слишком больших погрешностей.

3. Идентичность должна распространяться на технологию изготовления, геометрию и размер образцов, физико-химические и физико-механические свойства эталонов и анализируемых проб.

4. При приготовлении порошкообразных эталонов, растворов или газов следует добиваться одинаковой формы вхождения элементов в эталоны и анализируемые образцы.

Изготовление эталонов металлов и сплавов, геологических образцов является очень сложным и длительным процессом, поэтому следует использовать изготовленные специальными метрологическими организациями стандартные образцы (СО). Состав СО установлен по определенным правилам с помощью нескольких подходящих методов анализа. Каждый СО снабжается паспортом, где указаны концентрации всех компонентов и погрешности их определения.

Достоинства метода АЭС – ИСП:

1. Возможность определения всех элементов, кроме аргона.

2. Линейность градуировочных графиков до 6 порядков концентрации. Можно определять основной компонент пробы и следовые количества примесей по единым градуировочным графикам. Ионизация происходит в центральном аксиальном канале, число возбужденных частиц в периферийной оболочке относительно мало. Поэтому возбужденный объект анализа ведет себя как оптически тонкий излучающий источник и самопоглощение линий мало.

3. Возможность одновременного многоэлементного анализа (например, спектрометр iCAP 6500 позволяет определять до 40 элементов одновременно).

4. Использование малых объемов растворов.

5. Возможность автоматизации и компьютерного управления.

6. Низкие пределы обнаружения: до 10^{-5} мкг/см³ бария, кальция, стронция, магния, марганца. По этому показателю метод АЭС – ИСП сравним с методом ААС в варианте электротермической атомизации.

7. Хорошая воспроизводимость. Относительная погрешность обычно находится на уровне 0,1–1 %.

Недостатки АЭС – ИСП:

1. Развитые спектры с большим количеством линий (атомы, одно- и двухэлектронные ионы), что делает возможным наложение линий.

2. Помехи за счет уширения линий.

3. Необходимость перевода аналита в раствор.

4. По чувствительности определения многих элементов метод уступает ААС с электротермической атомизацией.

Применение АЭС

в анализе объектов окружающей среды

Методы атомного эмиссионного спектрального анализа являются незаменимыми при определении следовых количеств тяжелых металлов в воде, воздухе и почве. В России по стандартным методикам в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе определяют около 20 металлов и некоторых элементов (бериллий, кадмий, свинец, олово, никель, кобальт, хром, медь, железо, ванадий, молибден и т. д.).

В качестве примера можно рассмотреть стандартную методику определения в городском воздухе аэрозоля чрезвычайно токсичного металлического бериллия, обладающего выраженной канцерогенной активностью. Исследуемый воздух объемом 5 м³ аспирируют через два аэрозольных фильтра АФА-ХА-18 и АФА-ХП-18 со скоростью 20–100 дм³/мин. Фильтры переносят в фарфоровые тигли, добавляют 10–15 мг графита и сжигают их в муфельной печи при температуре 450–600 °С в течение 4 ч. Пробу охлаждают, переносят на часовое стекло и добавляют графитовый порошок до общей массы 20 мг. Полученную смесь перемешивают и анализируют на спектрометре с использованием в качестве источника возбуждения спектров дуги переменного тока. Предел обнаружения бе-

рилия в воздухе по этой методике составляет 0,001 мкг при погрешности измерений 25 %. Интервал определяемых содержаний 0,0005–0,008 мкг/м³.

С помощью атомно-эмиссионного анализа в воздухе и других средах можно определять не менее 70 металлов и элементов. Однако такие методики используются в основном для определения металлов в воздухе, а для определения металлов в воде и почве чаще используют метод АЭС с ИСП. Кроме того, классический вариант АЭС достаточно трудоемок и длителен, и в последние годы он все больше вытесняется методиками определения металлов на основе АЭС – ИСП.

Метод АЭС с ИСП позволяет в течение небольшого времени определить несколько десятков металлов (150 проб в час) с погрешностью не менее 0,5 % для 10 параллельных определений. В последнее время метод широко используют во всех странах для определения очень низких концентраций тяжелых металлов в различных объектах окружающей среды. Единственным альтернативным АЭС методом является атомно-абсорбционная спектроскопия.

Еще одним важным аспектом применения метода АЭС – ИСП является атомно-эмиссионный детектор, который применяется в газовой хроматографии для обнаружения металлорганических соединений.

Атомно-абсорбционная спектроскопия

Данный метод (ААС) – высокочувствительный аналитический метод, основанный на поглощении атомами в основном состоянии излучения, испускаемого первичным источником, причем интенсивность поглощения зависит от концентрации определяемого элемента.

Метод предложен в 1955 г. А. Уолшем (Австралия). Спектральная область – 190–850 нм.

ААС основана на поглощении излучения свободными атомами, обычно находящимися в основном энергетическом состоянии. Оптические переходы, используемые в ААС, обычно осуществляются между основным состоянием и первым возбужденным уровнем. Проявляются так называемые резонансные линии.

Когда температура источника меньше 3 000 К, большинство атомов находится в основном состоянии. Поскольку поглощение пропорционально числу атомов в основном состоянии, то ААС – очень эффективный чувствительный метод анализа.

Создатель метода ААС А. Уолш сформулировал два условия, определяющих возможность измерения величины атомного поглощения A :

1) $\lambda_{\text{мах. исп}} = \lambda_{\text{мах. погл}}$, т. е. длина волны, соответствующая максимальному поглощению атомных паров, должна быть равна длине волны максимальной интенсивности излучения источника;

2) полуширина линии поглощения атомных паров должна быть больше полуширины линии испускания источника, т. е. для этих величин должно выполняться соотношение

$$\alpha = \frac{\Delta\lambda_{1/2;\text{исп}}}{\Delta\lambda_{1/2;\text{погл}}} \leq 1.$$

Если не выполняется первое условие, то атомного поглощения нет вообще, если не выполняется второе, то резко падает чувствительность определения.

Источником излучения в методе ААС является лампа с полым катодом (рис. 35).

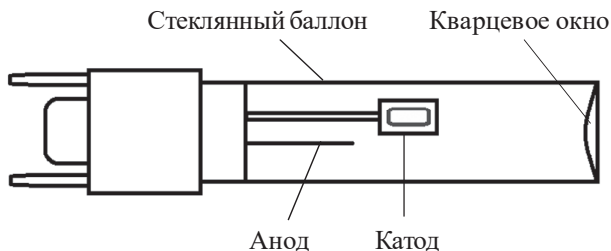


Рис. 35. Схема лампы с полым катодом

Баллон лампы вакуумирован, заполнен инертным газом (аргоном или неоном) при давлении 1–5 мм рт. ст. Неон используют при заполнении лампы только для элементов с высоким потенциалом ионизации, обычно применяют аргон.

На лампу подается высокое напряжение, возникает ток около 30 мА. Газ, заполняющий лампу, ионизируется, выбивает с катода атомы определяемого элемента и термически возбуждает их до высокого уровня. Возвращаясь в основное состояние, атомы испускают излучение характеристических длин волн. Температура разряда в лампе около 500 °С, что существенно меньше, чем в атомизаторе. В итоге выполняются оба условия Уолша.

Существуют лампы примерно на 70 элементов. Есть многоэлементные лампы.

Атомизаторы в ААС

В методе ААС используется два вида атомизаторов: пламя и электротермическая атомизация (ЭТА).

Схема *пламенного атомизатора* показана на рис. 36.

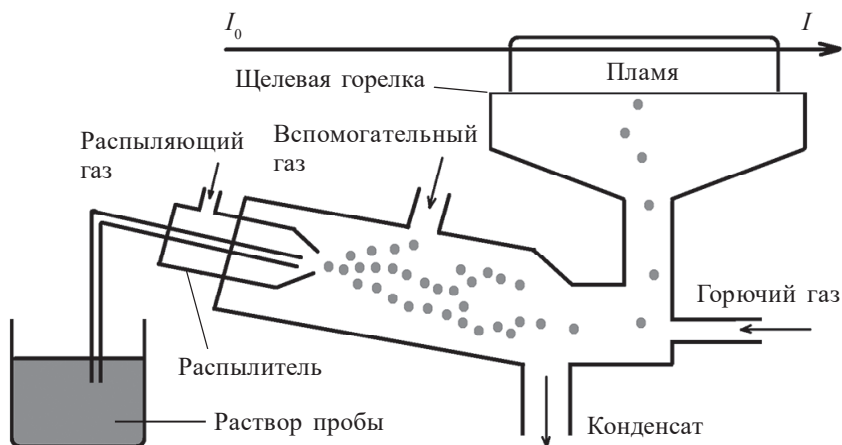


Рис. 36. Общая схема устройства атомизатора на основе щелевой горелки

В камеру смешения газов поступают газ-окислитель, горючий газ и проба в виде аэрозоля. Газами-окислителями могут выступать воздух; воздух, обогащенный кислородом; кислород или закись азота (оксид азота (I)). В качестве горючих газов обычно используют пропан-бутановую смесь, природный газ (метан), водород или ацетилен.

Температура пламени зависит от используемого горючего газа и окислителя, например, пламя пропан – воздух имеет температуру 1920 °С, ацетилен – воздух – 2300 °С, ацетилен – закись азота – 2950 °С.

Недостатки пламенного способа атомизации:

1. Время пребывания свободных атомов в поглощающем слое мало.
2. Происходит разбавление свободных атомов газами пламени, что снижает чувствительность определения.

Электротермическая атомизация осуществляется в специальных графитовых кюветах (кюветы Львова). Схема электротермического атомизатора приведена на рис. 37.

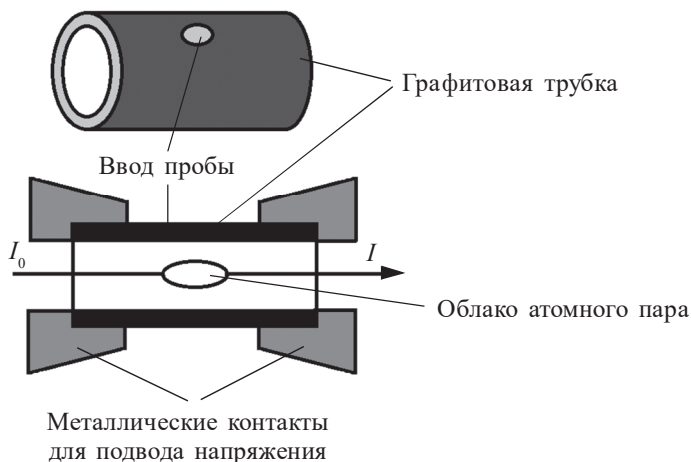


Рис. 37. Графитовая кювета для электротермической атомизации

Выбор графита обусловлен тем, что он обладает высокой тепло- и электропроводностью, хорошими механическими свойствами и коррозионной стойкостью. Температура плавления графита превышает 3800 °С. Содержание примесей в спектрально чистом графите очень мало (находится на уровне 10^{-6} %).

Температура в такой печи может достигать 3300 °С, поэтому атомизация пробы происходит очень эффективно. Графитовая кювета обеспечивает длительное время нахождения атомов в поглощающем слое.

Объем анализируемой пробы примерно 10 мм³.

Пиролитический графит выдерживает до 1000 последовательных определений.

Данный способ позволяет достичь очень низких пределов обнаружения при определении таких традиционно сложных в определении элементов, как молибден, алюминий, барий, кремний (табл. 21).

Т а б л и ц а 21

Пределы обнаружения металлов в методе ААС

Металл	Предел обнаружения, мкг/см ³	
	Пламенная атомизация	Электротермическая атомизация
Zn	2	$5 \cdot 10^{-5}$
Mg	0,1	$2 \cdot 10^{-5}$

Набор ламп с полым катодом и безэлектродных ламп позволяет определять в различных объектах окружающей среды до 70 элементов с очень низкими пределами обнаружения (0,0001 мг/дм³), особенно для ртути и элементов, образующих гидриды (селен, теллур, мышьяк, висмут и т. д.).

Определение загрязнений воздуха

Высокая селективность и низкие пределы обнаружения сделали ААС одним из главных методов определения металлов в воздухе. Более 25 элементов (в том числе приоритетные загрязнители воздуха – хром, ртуть, никель, бериллий, мышьяк, кадмий, медь и т. д.) и их соединений определяют методом ААС с помощью стандартных методик.

В качестве примера можно рассмотреть методику определения тетраэтилсвинца, добавляемого в бензины для улучшения антидетонационных свойств топлива, в атмосферном воздухе. Тетраэтилсвинец представляет собой жидкость, кипящую с разложением при температуре 200 °С, ОБУВ в воздухе составляет $3 \cdot 10^{-6}$ мг/м³.

Воздух, содержащий тетраэтилсвинец и другие соединения свинца, аспирируют в течение 30 мин. через последовательно со-

единенные аэрозольный фильтр АФА-ХА и два поглотителя с 2 г силикагеля в каждом со скоростью 30 дм³/мин. Фильтр задерживает и устраняет мешающее влияние других соединений свинца, а тетраэтилсвинец концентрируется на силикагеле. Далее проводят экстракцию сконцентрированного соединения этанолом с последующим его разложением и атомно-абсорбционным определением соли свинца. Методика селективна и позволяет определять тетраэтилсвинец в интервале концентраций $2,7 \cdot 10^{-6}$ – $2,2 \cdot 10^{-5}$ мг/м³ с погрешностью 18 %.

Определение загрязнений в воде и почве

Как и в случае с воздухом при определении загрязняющих веществ в воде и почве ААС является основным методом анализа индивидуальных металлов и их смесей. Как правило, воду обрабатывают кислотами (в целях перевода металлов и их соединений в растворимые соли), при необходимости концентрируют соединения пробы и анализируют полученный раствор на атомно-абсорбционном спектрометре.

Значительно снизить предел обнаружения определяемого элемента позволяет сочетание экстракции (жидкостной или твердофазной) с атомно-абсорбционной спектроскопией. Так, при определении микроэлементов (кобальт, цинк, никель, свинец, медь) в морской воде для их концентрирования можно использовать смесь органических реагентов и растворителей. Подача в пламя раствора аналитов в органическом растворителе дает возможность снизить предел обнаружения в 3–5 раз. Благодаря отделению определяемых аналитов от компонентов матрицы, устраняются многие помехи на последующих стадиях анализа.

Одним из наиболее важных применений метода атомно-абсорбционной спектроскопии является определение следовых количеств металлов в сточных водах. Кроме того, метод положен в основу некоторых стандартных методик определения тяжелых металлов в природных и сточных водах (ртуть, бериллий, кадмий и т. д.), а также почвах (никель, ртуть, цинк, хром, медь и т. д.).

Например, в России для определения в почве хрома существуют две стандартные методики, которые отличаются способом пробо-

подготовки. В первом случае пробу сжигают в кварцевом тигле в течение 2–3 ч при 500–550 °С и после охлаждения переносят остаток в стеклянную колбу вместимостью 100 см³, в которой его обрабатывают сначала концентрированной азотной, а затем концентрированной серной кислотами с последующим выпариванием до сухого остатка. Остаток растворяют в хлороводородной кислоте, добавляют бидистиллированную воду и кипятят, после чего проводят анализ методом жидкостной хроматографии.

Во втором случае почву обрабатывают ацетатным буферным раствором (рН 4,8). Полученную таким образом суспензию взбалтывают 1 ч, вытяжку фильтруют и в последней порции фильтрата определяют хром методом ААС. Интервал определяемых содержаний 10–1000 мг/кг почвы, погрешность определения 25 %.

Спектрофотометрия в видимой и ультрафиолетовой областях спектра

Количественный спектрофотометрический анализ основан на двух законах: основном законе светопоглощения и законе аддитивности оптических плотностей. Основной закон светопоглощения описывает ослабление интенсивности потока монохроматического излучения при прохождении через слой вещества:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C,$$

при этом предполагается, что длина оптического пути (толщина поглощающего слоя) l выражена в сантиметрах, а концентрация поглощающих частиц C – в молях в литре.

При наличии в растворе нескольких типов светопоглощающих частиц, не взаимодействующих между собой, величина оптической плотности описывается законом оптических плотностей Фирордта:

$$A = \varepsilon_1 \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_2 \cdot C_2 \cdot l + \dots + \varepsilon_n \cdot C_n \cdot l = l \cdot \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \cdot C_i.$$

Согласно основному закону светопоглощения, зависимость между оптической плотностью и концентрацией линейная, и она используется при построении градуировочных графиков в количе-

ственном спектрофотометрическом анализе. Но в ряде случаев возможны отклонения от основного закона светопоглощения. Среди причин этих отклонений можно выделить инструментальные и химические.

Основными инструментальными причинами являются недостаточная монохроматичность излучения и влияние рассеянного света. Немонохроматичность излучения приводит к отрицательным отклонениям от основного закона светопоглощения, особенно при высоких величинах оптической плотности.

Влияние рассеянного света также сказывается при высоких значениях оптической плотности.

Таким образом, вследствие инструментальных причин наблюдаются систематические отрицательные погрешности при исследовании сильнопоглощающих растворов.

Химические причины отклонений от основного закона светопоглощения обусловлены процессами полимеризации, протолиза, комплексообразования, окисления – восстановления с участием светопоглощающих частиц.

Химические причины могут проявляться в любом концентрационном диапазоне и приводить к отклонениям концентрационной зависимости оптической плотности от линейной как в ту, так и в другую сторону.

Минимальные значения определяемых концентраций в спектрофотометрии составляют 10^{-6} – 10^{-4} моль/дм³. Спектрофотометрический метод относится к среднечувствительным.

Если принять в качестве оптимального диапазона оптических плотностей такой, для которого $S_r(A) \leq 2S_{r, \min}(A)$, то границы оптимального диапазона оптических плотностей составляют 0,1–1,2 единиц оптической плотности. При более низких или более высоких значениях оптических плотностей точность измерений резко уменьшается.

Селективность спектрофотометрических измерений обеспечивается главным образом на стадии пробоподготовки, поскольку ширина полос поглощения молекул в УФ и видимой области спектра большая, а вероятность их перекрывания достаточно высока.

Применение высокоселективных фотометрических реагентов, выбор pH, природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, времени проведения процесса образования светопоглощающего соединения позволяют создавать высокоселективные методики спектрофотометрического анализа. В необходимых случаях можно прибегнуть и к разделению определяемого и мешающих компонентов посредством экстракции, сорбции, отгонки, осаждения и т. д.

***Применение фотометрических методов
для определения загрязнений
в объектах окружающей среды***

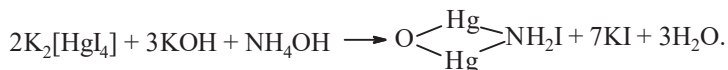
Универсальность, простота и доступность фотометрических методов обусловили их широкое применение в промышленно-санитарной аналитической химии в 30–50-е гг. XX в. За этот период разработаны не менее тысячи фотометрических методик, утвержденных в качестве стандартных для определения загрязнителей в воздухе, воде и почве. Многие из этих методик до сих пор имеют официальный статус. Однако в настоящее время данные методики используются редко и практически полностью (за редкими исключениями) заменены газохроматографическими или спектральными методиками. Последние также имеют официальный статус. Таким образом, часто для одного конкретного соединения приводится несколько методик: на основе газовой хроматографии, фотометрии и полярографии или газовой хроматографии, тонкослойной хроматографии, спектрофлуориметрии и т. д.

Причиной малой распространенности фотометрических методов является, во-первых, широкое внедрение в аналитическую химию газовой хроматографии (60–90-е гг. XX в.); во-вторых, низкая избирательность электронных спектров поглощения органических соединений, на интерпретации которых основаны фотометрические методы анализа.

Тем не менее фотометрические методы и в наше время нашли свою нишу в анализе объектов окружающей среды.

Во-первых, это использование УФ-детектора в жидкостной хроматографии. С его помощью определяют многие токсичные загрязнители (фенолы, хлор- и нитрофенолы, гербициды, ПАУ и т. д.).

Во-вторых, фотометрические методы используют для определения некоторых ЛОС и неорганических газов. Такое определение возможно только в том случае, когда целевые компоненты образуют производные со специфическим реагентом, не взаимодействующим с другими соединениями пробы. В качестве примера можно привести определение аммиака в воздухе рабочей зоны. Методика основана на измерении поглощения соединений, образующихся при взаимодействии аммиака с реактивом Несслера (щелочной раствор тетраiodомеркурата калия):



Реакция специфична и позволяет определять аммиак в присутствии многих неорганических газов и органических соединений при его содержании в анализируемом растворе до 1 мкг.

Еще одной методикой такого рода является определение формальдегида по реакции с ацетилацетоном в среде ацетата аммония при длине волны 412 нм. По этой методике можно определить CH_2O с пределом обнаружения 0,003 мг/м³ и с погрешностью 15 % в присутствии спиртов, альдегидов и многих других ЛОС. Отдельно необходимо отметить, что такое определение с помощью газовой хроматографии затруднено из-за высокой реакционной способности этого газа и его склонности к полимеризации.

В-третьих, на основе фотоколориметрии создан ряд газоанализаторов для воздуха рабочей зоны, принцип действия которых основан на специфических «цветных» реакциях токсичных газов. Автоматические анализаторы используют специфические химические реакции целевых компонентов (газов) с соответствующими реагентами, приводящие к изменению окраски порошка реактива-индикатора. Также можно использовать растворы этих реагентов или ленту, смоченную реактивом. Такие анализаторы позволяют определять в воздухе аммиак, фосген, сероводород, хлор, озон и диоксиды серы и азота в интервале содержаний 0–1; 0–0,5; 0–20 и 0–30 мг/м³.

Необходимо отметить и простейший способ использования одного из вариантов фотометрии в анализе объектов окружающей

среды на основе линейно-колористического метода. Его сущность заключается в просасывании небольшого ($200\text{--}400\text{ см}^3$) количества воздуха через короткую (10 см) стеклянную трубку с индикаторным порошком (силикагель, каолин или фарфор, обработанные соответствующим химическим реагентом). Данный метод используют для экспрессного определения содержаний токсичных веществ в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий.

Определяемые компоненты (ЛОС и неорганические газы) реагируют с наполнителем индикаторных трубок, изменяя их цвет, а по длине окрашенного слоя (по заранее отградуированной шкале) судят о количестве (и концентрации в воздухе) определяемых веществ. Такие определения проводят с помощью различного рода портативных газоанализаторов.

Индикаторные трубки с различными химическими реагентами позволяют определять в воздухе более 100 различных вредных веществ органической и неорганической природы, некоторые из них перечислены в табл. 22.

Т а б л и ц а 22

**Средства индикации
к универсальному газоанализатору типа УГ-2**

Определяемое вещество	Пределы измерения, мг/дм ³	Срок годности индикатора, месяцы	Цветообразующие реагенты индикатора
Азота оксиды	0–50 0–200	16 16	o-Дианизидин
Аммиак	0–300 0–300	8 8	Бромфеноловый синий
Ацетилен	0–1400 0–6000	24 24	Йодат калия, серная кислота
Ацетон	0–2000	10	Гидрохлорид гидроксиламина, бромфеноловый синий
Бензин	0–1000 0–5000	24 24	Йодат калия, серная кислота

Определяемое вещество	Пределы измерения, мг/дм ³	Срок годности индикатора, месяцы	Цветообразующие реагенты индикатора
Бензол	0–200 0–1000	24 24	То же
Ксилол	0–500 0–2000	12 12	Параформальдегид, серная кислота
Сероводород	0–30 0–300	20 20	Ацетат свинца, хлорид бария
Оксид серы (IV)	0–30 0–200	8 8	Йодид калия, крахмал, йод, йодид ртути
Толуол	0–500 0–2000	24 24	Йодат калия, серная кислота
Углеводороды нефти	0–1000	24	То же
Оксид углерода (II)	0–120 0–400	18	То же
Хлор	0–15 0–80	24 24	Флуоресцеин, бромид калия
Этиловый эфир	0–3000	15	Оксид хрома (VI)

С помощью индикаторных трубок можно определять токсичные примеси в воздухе в интервале 0,5–2,0 ПДК с относительной погрешностью 35 %, а при более высоких содержаниях – с погрешностью 25 % от измеряемой концентрации.

Люминесцентные методы анализа

Люминесцентные методы молекулярной спектроскопии основаны на флуоресценции, фосфоресценции и хемилюминесценции.

Общий принцип этих трех методов заключается в измерении эмиссионных спектров, полученных в результате перехода молекул из возбужденных состояний в основные.

По сравнению с абсорбционными методами люминесцентные методы чрезвычайно чувствительны (пределы обнаружения до $10^{-7}\%$), и интенсивности сигналов в основном пропорциональны концентрациям аналитов, однако число флуоресцирующих, фосфоресцирующих или люминесцирующих веществ ограничено.

Фотолюминесценция (флуоресценция и фосфоресценция)

Возбуждение молекул в высшие энергетические состояния путем поглощения энергии протекает очень быстро ($10\text{--}15$ с), при этом молекула может переходить на различные колебательные уровни возбужденного электронного состояния.

Возбужденные колебательные состояния обычно быстро дезактивируются до основного посредством безызлучательной колебательной релаксации (10^{-10} с).

Внутренняя конверсия ($S_2 \rightarrow S_1$) может иметь место, когда два электронных уровня находятся достаточно близко друг к другу по энергии, так что могут возбуждаться колебания более низкого электронного состояния.

Процесс флуоресценции происходит при возвращении молекулы, возбужденной до высших колебательных состояний верхнего электронного уровня, через самый низкий колебательный уровень этого возбужденного состояния до любого из колебательных уровней основного состояния. При этом лишь спустя $10^{-8}\text{--}10^{-6}$ с возникает излучение с большей длиной волны, чем возбуждающее излучение.

Безызлучательные переходы

Чаще всего дезактивация молекулы (отдача энергии, затраченной на возбуждение) происходит без излучения. Дезактивация может происходить как в пределах одного электронного состояния, так и с изменением электронного состояния.

Дезактивация в пределах одного электронного состояния происходит за счет потери избытка колебательной энергии люминесцирующей молекулы. Она может происходить в результате установления теплового равновесия или рассеяния энергии. В растворах эти процессы происходят при столкновении возбужденных

молекул с молекулами растворителя. Таким образом, излучательный переход может происходить только с самого нижнего колебательного уровня.

Безызлучательная дезактивация с изменением электронного состояния может происходить в форме внутренней конверсии. Этот процесс происходит особенно интенсивно, если соответствующие электронные состояния близки по энергиям. В том случае, если конверсия происходит при взаимодействии с молекулами растворителя или под воздействием других внешних причин, она называется внешней конверсией.

Излучательная дезактивация

Среди процессов дезактивации с излучением света различают флуоресценцию и фосфоресценцию.

Флуоресценция осуществляется путем излучательного перехода с низшего возбужденного синглетного состояния в основное состояние ($S_1 \rightarrow S_0$). Длительность этого процесса составляет порядка 10^{-9} – 10^{-7} с. В отличие от фосфоресценции флуоресценция происходит в одну стадию. Энергетическая диаграмма, дающая распределение электронов по энергетическим уровням, показывает, что энергия фотона, испущенного в результате флуоресценции, ниже, чем энергия поглощенного фотона. Поэтому спектр флуоресценции молекулы находится в области более длинных волн по сравнению с ее же спектром поглощения (возбуждения) (рис. 38). Эта закономерность отражает *закон Стокса – Ломмеля*.

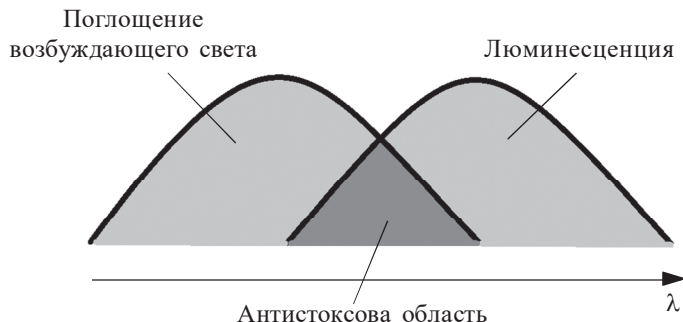


Рис. 38. Спектры поглощения и люминесценции

Перекрытие спектров поглощения и излучения (антистоксова область) связано с тем, что даже при комнатной температуре верхние колебательные уровни основного состояния в некоторой степени заселены (например, первый или второй). Поэтому возможны переходы с любого из них на нижний колебательный уровень S_1 . Это и является причиной перекрытия спектров поглощения и люминесценции, так как часть испускаемого излучения будет наблюдаться в более коротковолновой области, чем самое длинноволновое поглощение.

Распределение колебательных уровней для основного и возбужденного состояний одинаково, поэтому спектр флуоресценции симметричен спектру поглощения (правило зеркальной симметрии Левшина).

Согласно правилу нормированные (т. е. приведенные к одной амплитуде) спектры поглощения и флуоресценции зеркально симметричны относительно прямой, проходящей перпендикулярно оси частот (оси длин волн) через точку пересечения обоих спектров (рис. 39).

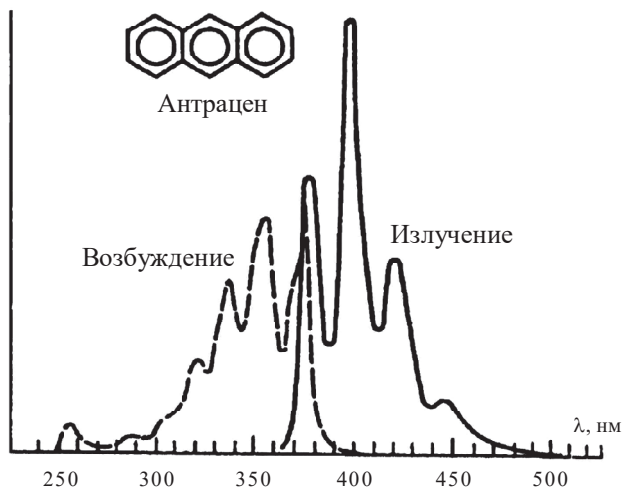


Рис. 39. Сравнение спектров поглощения и флуоресценции молекул антрацена [17, с. 323]

Количественный люминесцентный анализ

В люминесцентном методе анализа зависимость аналитического сигнала (интенсивности люминесценции) от концентрации вещества сложнее, чем в абсорбционном (закон Бугера – Ламберта – Бера). Она зависит от квантового выхода люминесценции Q .

Квантовый выход люминесценции представляет собой отношение числа испущенных фотонов к числу поглощенных фотонов.

Для очень разбавленных растворов зависимость между интенсивностью люминесценции I и концентрацией C приближенно выражается как

$$I = 2,303 \cdot Q \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot l \cdot C,$$

где I_0 – интенсивность внешнего источника света; ε – молярный коэффициент поглощения люминофора при длине возбуждающего излучения, $\text{дм}^3/(\text{см} \cdot \text{моль})$; l – длина оптического пути, см; C – молярная концентрация люминофора в растворе, моль/дм^3 .

В отличие от спектрофотометрии, где величина оптической плотности определяется через логарифм отношения двух световых потоков, интенсивность люминесценции прямо пропорциональна интенсивности источника света.

Люминесцентный метод характеризуется достаточно широким диапазоном определяемых концентраций, достигающим трех порядков (от 10^{-7} до 10^{-4} моль/дм^3).

Однако линейный характер зависимости интенсивности люминесценции от концентрации люминофора сохраняется в пределах трех-четырех порядков величины концентрации. С ростом концентрации градуировочный график заметно отклоняется вниз. Причинами являются эффект тушения люминесценции и самопоглощение.

Выход люминесценции зависит от концентрации люминесцирующего соединения в растворе, температуры, присутствия других компонентов пробы. Уменьшение выхода люминесценции под влиянием этих факторов называют тушением люминесценции.

Концентрационное тушение проявляется при довольно высоких концентрациях люминофора, начиная с некоторой «пороговой» концентрации c_0 . При этом имеет место экспоненциальная зависимость выхода люминесценции от концентрации.

Величина «пороговой» концентрации определяется природой люминесцирующих веществ. Концентрационное тушение является обратимым процессом. Вновь достичь максимального выхода люминесценции можно при разбавлении растворов. Это говорит о том, что при тушении не происходит каких-то сложных структурных или других физико-химических превращений молекул люминофоров.

Уменьшение квантового выхода люминесценции с увеличением концентрации люминофора вызывается следующими причинами:

1. Может происходить ассоциация молекул люминофора с образованием нелюминесцирующих агрегатов неизвестного состава;
2. В ряде случаев происходит миграция энергии от возбужденных молекул к невозбужденным.

Температурное тушение

Повышение температуры вызывает уменьшение выходов флуоресценции и фосфоресценции. Это связано с тем, что безызлучательная дезактивация возбужденных электронных состояний осуществляется преимущественно при соударениях излучающих молекул, а частота таких соударений в растворах прямо пропорциональна температуре. В противоположность этому охлаждение увеличивает выходы флуоресценции и фосфоресценции. Уменьшение температуры на 1 °С в области комнатных температур вызывает возрастание выхода флуоресценции на несколько процентов. Увеличение выхода флуоресценции по мере охлаждения раствора наблюдается до того момента, когда температура и вязкость раствора становятся благоприятными для испускания квантов фосфоресценции. При продолжении охлаждения раствора выход флуоресценции не изменяется, а выход фосфоресценции возрастает. В итоге сумма выходов приближается к единице.

Тушение посторонними веществами

Выход люминесценции может уменьшаться в присутствии посторонних веществ, называемых тушителями.

Взаимодействие тушителя с люминофором может иметь различную природу. Различают статическое (химическое) тушение и динамическое (физическое) тушение.

В первом случае тушение обусловлено образованием нелюминесцирующих продуктов взаимодействия между люминофором и тушителем.

В качестве характерных признаков химического тушения можно обозначить следующие:

- уменьшение доли молекул люминофора, обладающих люминесценцией за счет образования нелюминесцирующих продуктов;
- изменение контуров спектров поглощения и люминесценции люминофора в присутствии тушителя;
- независимость выхода люминесценции раствора люминофора, содержащего тушитель, от разбавления раствора;
- наличие стехиометрического соотношения между количествами люминофора и тушителя.

При физическом характере взаимодействия люминофора и тушителя тушение люминесценции реализуется за счет передачи энергии от возбужденных молекул люминофора к молекулам или другим типам частиц тушителя.

Физическое тушение люминесценции характеризуется следующими важными признаками:

- неизменность контуров спектров поглощения и люминесценции люминофора в присутствии тушителя, а также их положения относительно шкалы длин волн или частот;
- отсутствие стехиометрических соотношений между количествами люминофора и тушителя;
- уменьшение длительности люминесценции (или среднего времени жизни возбужденного состояния) молекул люминофора.

Самопоглощение обусловлено тем, что часть испускаемого источником излучения может поглощаться слоем самого люминесцирующего вещества. Возможен также эффект экранирования.

Эффект экранирования связан с поглощением части возбуждающего излучения нелюминесцирующими компонентами пробы, вследствие чего уменьшается количество фотонов, поглощенных самим люминофором. Это вызывает снижение интенсивности люминесценции целевого компонента.

Аппаратура для измерения флуоресценции

Прибор для измерения интенсивности флуоресценции отличается от абсорбционного спектрофотометра тем, что измерение происходит под углом к падающему лучу света. Кюветы обязательно должны быть прозрачными во всех направлениях.

Используют три метода освещения и регистрации (рис. 40): под прямым углом (*а*), фронтальное (*б*) и в линию (*в*). Преимущество первого метода состоит в том, что примесь постороннего света, попадающего на фотоумножитель, за счет отражения от стенок кюветы или ее люминесценции минимальна. Этот метод чаще всего используют производители аппаратуры для люминесцентного метода анализа. Недостатком его является то, что этот метод годится только для слабопоглощающих растворов. Для сильнопоглощающих растворов спектры возбуждения и люминесценции сильно искажаются за счет эффектов внутреннего фильтра и перепоглощения света. При фронтальном освещении эти эффекты сказываются в меньшей степени. Такой метод всегда используется при анализе твердых образцов и замороженных растворов. Освещение в линию применяют редко, в основном для исследования сильнопоглощающих растворов.

В анализе объектов окружающей среды чаще всего используют методы, основанные на фотолюминесценции исследуемого вещества или хемилюминесценции. В первом случае применяют фотолюминесценцию, возбуждаемую УФ-излучением, источником которого служат ртутно-кварцевые или ксеноновые лампы или лазеры.

Качественный анализ (по спектру люминесценции) особенно часто используют для обнаружения полициклических ароматических углеводородов.

Применение в анализе объектов окружающей среды

Люминесцентный анализ в основном используют для определения в воздухе токсичных неорганических газов и определения следовых количеств канцерогенных ПАУ в воздухе, воде или почве.

В первом случае метод основан на принципе возбуждения молекул газов (оксид серы (II), хлор, оксиды азота (II) и (IV) и т. д.) УФ-излучением или ИК-излучением с помощью лазера. Эти методы

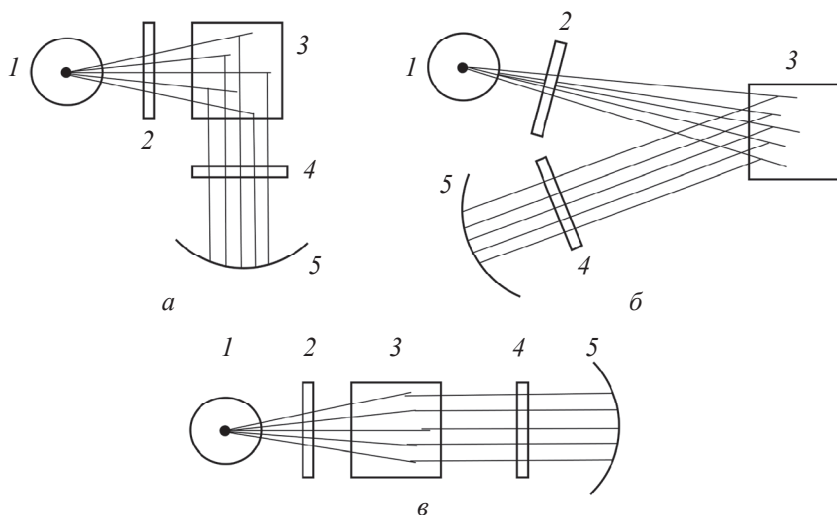


Рис. 40. Способы наблюдения люминесценции:

а – под прямым углом; *б* – фронтальный; *в* – освещение в линию;
 1 – источник; 2 – первичный светофильтр; 3 – кювета с пробой;
 4 – вторичный светофильтр; 5 – детектор

используют во многих отечественных и зарубежных газоанализаторах, позволяющих с высокой точностью определять низкие содержания токсичных неорганических газов в воздухе.

Люминесцентный анализ широко используют для экспрессного определения в воздухе, воде и почве тяжелых металлов и органических соединений на уровне ПДК. В табл. 23–25 приведен перечень приоритетных загрязняющих веществ, которые можно определять в объектах окружающей среды с помощью спектрофлуориметра «Флюорат-02-Панорама» («Люмэкс», Санкт-Петербург).

Т а б л и ц а 23

**Токсичные вещества,
определяемые люминесцентным методом в почве**

Соединение	C_n , мг/кг	Соединение	C_n , мг/кг
Бор	0,001	Цинк	0,001

Т а б л и ц а 24

**Токсичные вещества,
определяемые люминесцентным методом в воде**

Соединения	C_n , мг/дм ³	Соединения	C_n , мг/дм ³
Нефтепродукты	0,005	Мышьяк	0,01
Фенолы	0,0005	Кадмий	0,005
Анионные и катионные ПАВ	0,01–0,025	Селен	0,0001
Формальдегид	0,002	Олово	0,01
Нитриты	0,005	Бор	0,05
Нитраты	0,1	Алюминий	0,01
Сульфиды	0,005	Кобальт	0,0001
Фториды	0,01	Железо	0,05
Медь	0,005	Никель	0,01
Цинк	0,005	Уран	0,0002
Хром	0,002	Бериллий	0,0005

Т а б л и ц а 25

**Токсичные вещества, определяемые люминесцентным методом
в воздухе после отбора пробы и перевода ее в раствор**

Соединение	C_n , мг/м ³	Соединение	C_n , мг/м ³
Формальдегид	0,005	Тетраэтилсвинец	0,001
Фтороводород	0,01	Алюминий	0,05
Селен	0,5	Цинк	0,001
Оксид селена	0,00025	Бенз(а)пирен	0,0000001
Фенолы	0,002	Медь	0,002
Сероводород	0,004	Кадмий	0,0005
Кобальт	0,0002		

Важной областью применения рассматриваемого метода является определение полициклических ароматических углеводородов. Эти соединения практически нерастворимы в воде, имеют высокую температуру кипения и с трудом поддаются разрушению. Основным представителем этого класса является бенз(а)пирен (рис. 41).

«Углубление» в структуре

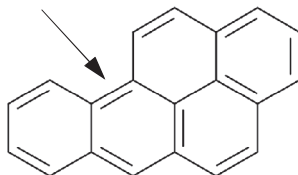


Рис. 41. Структурная формула бенз(а)пирена

Другие важнейшие представители ПАУ имеют следующее строение (рис. 42).

Все эти соединения имеют углубление в структуре молекулы, так называемую Вау-область, характерную для многих канцерогенных веществ.

Особенностью ПАУ является чрезвычайно высокая устойчивость в объектах окружающей среды. Эти соединения не производятся промышленностью, а образуются в процессах горения и содержатся во многих природных продуктах (смолах, битумах, гуминовых компонентах почвы). Они содержатся в выхлопных газах двигателей, продуктах горения печей и отопительных установок, в табаках и т. д. При систематическом образовании ПАУ существует опасность их накопления в объектах окружающей среды.

Стандартная спектрально-люминесцентная методика определения бенз(а)пирена и других ПАУ в воздухе предполагает их извлечение на аэрозольных фильтрах АФА-15, аспирируя воздух со скоростью 250–300 м³/ч в течение 30 мин. или более. Экстракцию фильтров проводят бензолом в аппарате Сокслета или методом СФЭ. Для воздуха рабочей зоны предел определения бенз(а)пирена составляет 0,001 нг/м³ при пропускании через фильтр 500 м³ воздуха.

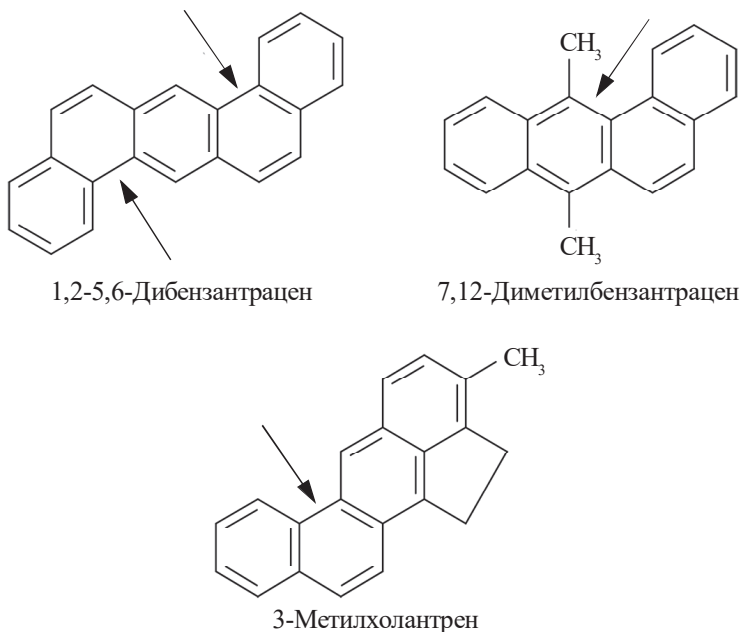


Рис. 42. Структурные формулы некоторых представителей ПАУ

Помимо прямых определений спектрофлуориметр можно использовать в качестве детектора жидкостного хроматографа.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа (ЭМА) применяются в эколого-аналитических, медико-биологических исследованиях, при сертификации материалов и изделий из них, для оценки качества пищевых продуктов и фармацевтических препаратов. Основным преимуществом ЭМА является низкая стоимость и относительная простота. Они обладают высокой чувствительностью, экспрессностью и селективностью. ЭМА могут быть автоматизированы, что позволяет встраивать их в систему непрерывного контроля производственных процессов либо в системы непрерывного мониторинга объектов окружающей среды.

К электрохимическим методам относятся методы анализа, основанные на изучении и использовании процессов, протекающих в приэлектродном пространстве или на поверхности электрода. В качестве аналитического сигнала может выступать любой электрический параметр (сопротивление, сила тока, потенциал и т. д.), связанный со структурой, концентрацией, природой определяемого соединения. Все электрохимические методы анализа в соответствии с рекомендациями ИЮПАК можно разделить:

1) на методы, основанные на протекании электродных реакций в отсутствие тока (потенциометрические методы анализа) или под действием тока. К последним относятся электрогравиметрические, кулонометрические и вольтамперометрические методы;

2) методы, основанные на измерениях без протекания электродных реакций (кондуктометрические методы при высоких и низких частотах).

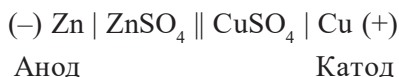
В качестве аналитического сигнала электрические параметры (сопротивление, сила тока, потенциал и т. д.) могут использоваться только в том случае, если их значения определяются с необходимой точностью. Все электрохимические методы можно разделить на прямые и косвенные. Первые основаны на получении зависимости аналитического сигнала от концентрации определяемого вещества. В косвенных методах применяют зависимость электрического параметра от объема титранта, иными словами, их используют для нахождения конечной точки титрования в титриметрических методах анализа. Для проведения электрохимических измерений необходимо создание электрохимической ячейки. Они бывают следующих типов:

1) гальванический элемент – это электрохимическая ячейка, в которой в результате самопроизвольно протекающих химических реакций выделяется электрическая энергия;

2) электролитическая ячейка – электрохимическая ячейка, в которой происходят несамопроизвольные (вынужденные) электродные реакции под действием внешнего источника ЭДС, к которому присоединены электроды ячейки.

В свою очередь, электрохимические ячейки делятся на обратимые и необратимые. Обратимая ячейка – такая электрохимическая ячейка, в которой изменение направления тока приводит к обратным реакциям на обоих электродах. В необратимой ячейке изменение направления тока вызывает протекание совершенно иных реакций на одном или обоих электродах.

Условная форма записи электрохимических ячеек имеет следующий вид:



В любой электрохимической ячейке анодом является электрод, на котором происходит окисление, катод – электрод, на котором происходит восстановление.

Вольтамперометрические методы анализа

Вольтамперометрия – это группа электроаналитических методов, основанных на изучении зависимости тока от потенциала, наложенного на электролитическую ячейку специальной конструкции. Исторически вольтамперометрия развивается с момента открытия полярографии чешским химиком Ярославом Гейровским в 1920 г. В 1959 г. за создание этого метода Я. Гейровский получил Нобелевскую премию. В настоящее время под классической полярографией понимают раздел вольтамперометрии, где индикаторным электродом служит ртутный капающий электрод (рис. 43). Общий вид классической полярограммы и полярограммы фона приведен на рис. 44.

Небольшой ток, протекающий на начальном участке полярограммы, называется остаточным – $I_{\text{ост}}$. Основной вклад в него вносит так называемый емкостной ток – I_c . В любом варианте вольтамперометрии при изменении потенциала, тока или площади индикаторного электрода происходит изменение заряда двойного электрического слоя на поверхности электрода и появление тока заряжения емкости этого слоя. В результате регистрируемый ток будет содержать нестационарную емкостную составляющую и иметь

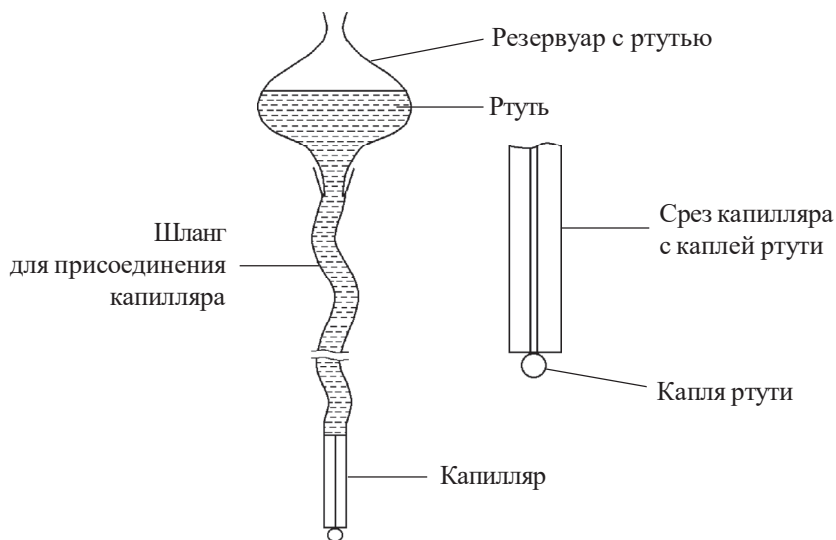


Рис. 43. Ртутный капающий электрод

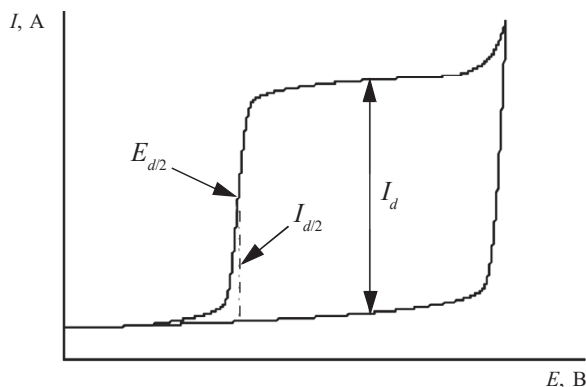


Рис. 44. Общий вид классической полярограммы (верхняя кривая) и полярограммы фона (нижняя кривая)

сложную зависимость от потенциала и времени. По этой причине емкостный ток является одной из главных специфических помех в вольтамперометрии, и большинство ее аппаратных методов развивалось в поиске путей устранения этой помехи. Вторым слагае-

мым остаточного тока является ток, обусловленный восстановлением электроактивных примесей, чаще всего – плохо удаленного кислорода. Таким образом, значение остаточного тока определяется следующим выражением:

$$I_{\text{ост}} = I_F + I_C$$

где I_F – фарадеевский ток; I_C – емкостный ток.

По мере достижения потенциала выделения на электроде начинает протекать электрохимическая реакция. С этого момента рост тока как бы опережает рост потенциала электрода – электрод деполяризуется. Поэтому вещество, участвующее в электрохимической реакции, называют деполяризатором. По мере разряда частиц вокруг ртутной капли создается обедненный деполяризатором слой раствора, в который из глубины раствора диффундируют ионы того же сорта. При этом ток достигает предельного значения, не зависящего от потенциала. Таким образом, значение предельного тока определяется выражением

$$I_{\text{пр}} = I_d + I_{\text{мигр}},$$

где I_d – диффузионный ток; $I_{\text{мигр}}$ – миграционный ток.

Миграционный ток возникает вследствие массопереноса деполяризатора за счет электростатического притяжения полем электрода. Его желательно свести к минимуму. Это достигается добавлением сильных индифферентных электролитов. При строгом соблюдении всех экспериментальных условий величина предельного тока определяется скоростью диффузии деполяризатора.

Для качественного анализа в вольтамперометрии используется потенциал полуволны – $E_{d/2}$ (см. рис. 44). Его значение не зависит от концентрации деполяризатора, а только от его природы и природы фонового электролита.

Для количественного вольтамперометрического анализа используется уравнение Ильковича

$$I_d = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot C,$$

где n – заряд иона; D – коэффициент диффузии; m – масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 с; τ – время образования капли (пе-

риод капания), с; $m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$ – постоянная капилляра. Обычно величина D неизвестна, поэтому используют не прямой расчет по уравнению Ильковича, а метод градуировочного графика или метод добавок.

Преимущества и недостатки ртутного капаящего электрода

Достоинствами капаящего ртутного электрода являются постоянное обновление поверхности электрода, воспроизводимость площади поверхности и соответственно хорошая воспроизводимость полярограмм. Для него характерна также почти идеальная поляризуемость в широком интервале потенциалов (от +0,4 до –2,5 В в зависимости от природы фона), что обусловлено высоким перенапряжением выделения водорода на поверхности ртутной капли. Это позволяет изучать и определять вещества, восстанавливающиеся при очень высоких отрицательных потенциалах, что невозможно на электродах из других материалов.

Таким образом, с использованием ртутного капаящего электрода можно определять соединения, которые восстанавливаются при очень высоких отрицательных потенциалах. Для электродов, изготавливаемых из других материалов, это невозможно. Высокая токсичность ртути является основным недостатком ртутного капаящего электрода. Кроме того, использование данного электрода в анодной области ограничено электродными реакциями окисления ртути.

По своим потенциальным и используемым возможностям, по разнообразию решаемых задач вольтамперометрические методы являются наиболее универсальными среди методов электрохимического анализа. Эта группа методов позволяет осуществлять одновременно как качественный, так и количественный анализ присутствующих в пробе электроактивных веществ. На сегодняшний день разработаны способы вольтамперометрического определения большинства элементов и весьма широкого круга неорганических и органических соединений в диапазоне концентраций от 10^{-3} до 10^{-11} моль/дм³.

Высокая чувствительность вольтамперометрии, возможность определения даже следовых количеств веществ делают ее в ряде случаев конкурентоспособной с атомно-абсорбционной спектроскопией при определении целого ряда элементов.

Метод косвенной вольтамперометрии (амперометрическое титрование)

Амперометрическое титрование основано на измерении силы тока, протекающего между одним поляризуемым и одним неполяризуемым (электрод сравнения) электродами в зависимости от количества добавленного титранта. Приложенное к электродам напряжение должно находиться в области предельного тока титруемого вещества или титранта.

На рис. 45 представлены вольтамперограммы вещества, окисляющегося или восстанавливающегося на индикаторном электроде. Если изменение величины тока в зависимости от объема титранта изобразить графически, то получится кривая титрования.

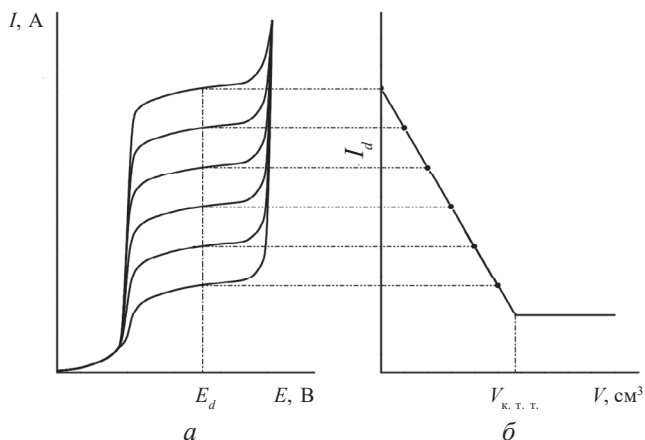


Рис. 45. Вольтамперограммы (а) и кривая титрования (б) электрохимически активного вещества неэлектроактивным титрантом

Конечную точку титрования (к. т. т.) находят по пересечению прямолинейных участков кривой титрования. Электроактивным может быть определяемое вещество, титрант и (или) образующийся

продукт. В зависимости от этого кривая титрования будет иметь различный вид. Некоторые варианты кривых амперометрического титрования приведены на рис. 46.

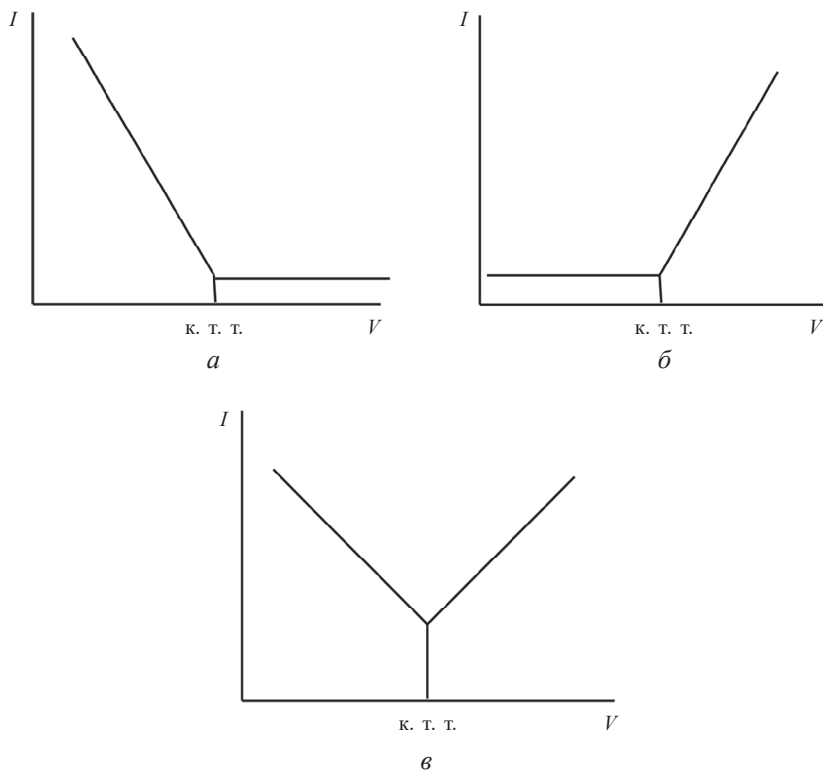


Рис. 46. Различные варианты кривых амперометрического титрования:

a – титрование по току определяемого вещества: $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4 \downarrow$;

б – титрование по току титранта: $\text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{BaCrO}_4 \downarrow$;

в – титрование по току определяемого вещества и титранта:
 $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{PbCrO}_4 \downarrow$

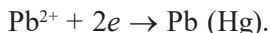
В качестве рабочих электродов в амперометрическом титровании применяют ртутные капельные электроды, неподвижные или вращающийся платиновый и графитовый электроды.

Метод инверсионной вольтамперометрии

В данном методе используют предварительное концентрирование определяемого вещества на поверхности индикаторного электрода. Этот метод имеет предел обнаружения вплоть до 10^{-9} – 10^{-10} моль/дм³.

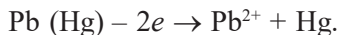
Метод осуществляется в три стадии:

1. Проводят электролиз раствора аналита при потенциале предельного тока его восстановления или окисления при энергичном перемешивании:



2. Выключение перемешивания и успокоение раствора в течение 1–15 мин. в зависимости от концентрации раствора.

3. Включают развертку потенциала в положительную область и проводят анодное растворение продукта первой реакции



Схематическое изображение принципа инверсионной вольтамперометрии приведено на рис. 47.

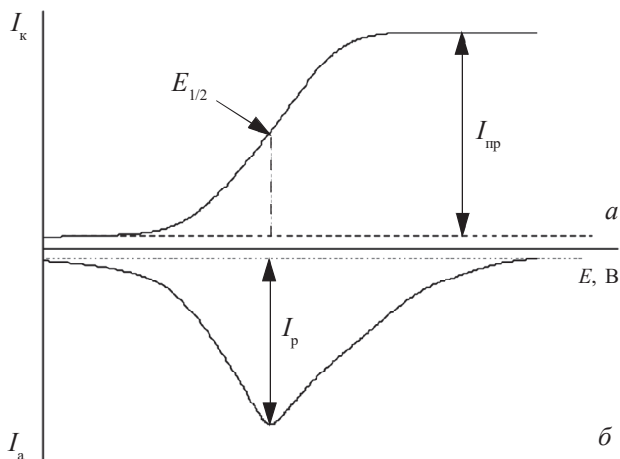


Рис. 47. Схематическое изображение принципа инверсионной вольтамперометрии:
а – электронакопление; б – окисление концентрата

В качестве электродов используют ртутные капельные, графитовые и стеклоуглеродные электроды. Наиболее воспроизводимые результаты позволяют получать пленочные ртутно-графитовые электроды.

Электроды в инверсионной вольтамперометрии

Одними из наиболее широко используемых в вольтамперометрии являются ртутные электроды. Некоторые виды стационарных ртутных электродов приведены на рис. 48. Однако наиболее интересны планарные (*screen-printed*) электроды (рис. 49). Они напечатаны на полимерных или керамических пленках с помощью струйных принтеров. В состав красящего порошка вводят частицы углеродных материалов, серебра и т. д.

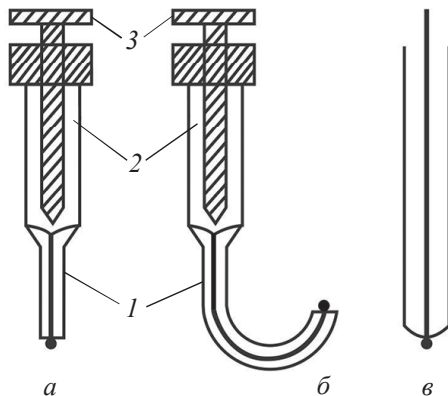


Рис. 48. Некоторые типы стационарных ртутных электродов:

- а* – электрод с висящей каплей; *б* – электрод с лежащей каплей
(1 – капилляр; 2 – ртуть; 3 – микрометрический винт);
в – ртутная капля, подвешенная на платиновом контакте

Если внести в состав порошка дополнительно хлорид серебра, то вместе с индикаторным получается и электрод сравнения.

Применение вольтамперометрии в анализе объектов окружающей среды

Высокая селективность метода и низкие пределы обнаружения сделали вольтамперометрию одним из основных методов

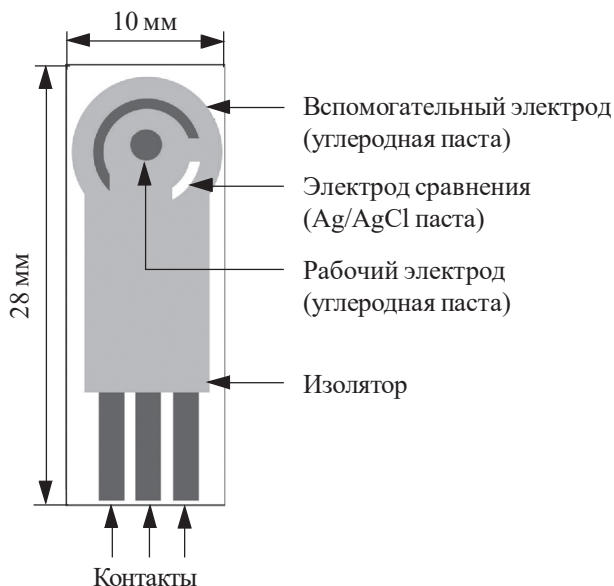


Рис. 49. Трехэлектродная ячейка с планарными электродами

при определении низких содержаний тяжелых металлов (альтернативными являются только спектральные методы). Значительно реже данный метод применяется при определении ЛОС, для которых главным методом остается газовая хроматография.

Определение загрязняющих веществ в воздухе

Металлы. Полярографию и вольтамперометрию обычно используют для определения в атмосфере и воздухе рабочей зоны примесей тяжелых металлов. В России в качестве стандартных утверждены более 20 полярографических методик (табл. 26) с относительной погрешностью определения $\pm 25\%$.

При определении металлов в воздухе большое количество воздуха ($2\text{--}3\text{ м}^3$) со скоростью $100\text{--}150\text{ дм}^3/\text{мин}$ аспирируют в течение $20\text{--}30\text{ мин.}$ через фильтры из волокнистых материалов (стекловолокна или полимерных перхлорвиниловых волокон – АФА-ХП). После отбора проб воздуха фильтры сжигают (озоляют) – сплавляют золу с карбонатами калия или натрия или растворяют концент-

рат в сильных кислотах (хлороводородная, азотная или их смеси) – для превращения металлов в растворимые соли. После соответствующей обработки растворы солей металлов анализируют полярографически.

Т а б л и ц а 26

**Стандартные методики полярографического определения
тяжелых металлов в воздухе рабочей зоны**

Соединения металлов	Определяемые содержания, мг/м ³	Соединения металлов	Определяемые содержания, мг/м ³
Свинец	0,002–0,02	Диэтилтеллур	0,00025–0,4
Олово	0,01–1,0	Марганец	0,025–6,25
Медь	0,0006–0,002	Никель	0,003–1,0
Кадмий	0,003–0,3	Селен	0,01–0,2
Сурьма	0,08–0,8	Хром (VI)	0,005–0,3
Карбид и оксид вольфрама (VI)	0,4–7,0	Молибден (растворимые соединения)	0,02–12,0
Хром (III)	0,25–25,0	Титан	0,5–40,0
Цинк	0,3–10	Пентахлорид сурьмы	0,13–1,3
Железо	1–40	Фосфаты цинка	0,075–0,4

Метод успешно используется для определения в воздухе таких опасных загрязнителей, как свинец (0,002 мг/м³), олово (0,01 мг/м³), медь (0,0006 мг/м³) и кадмий (0,002 мг/м³) (В скобках указан предел обнаружения металла.) Для отбора проб воздух со скоростью 150 см³/мин аспирируют в течение 30–40 мин. через фильтр АФА-В-18. Предел обнаружения при необходимости может быть снижен при аспирировании больших объемов воздуха. Важным применением вольтамперометрии является определение в воздухе очень токсичной ртути и ее соединений (предел обнаружения 0,01 мг/м³

при отборе 150 дм³ воздуха), а также оловоорганических соединений. Надежность вольтамперометрических методик при обнаружении следовых количеств тяжелых металлов и их определении в воздухе достаточно велика, поскольку техника анализа, особенно в варианте инверсионной вольтамперометрии (ИВА), позволяет определять целевые компоненты на фоне сопутствующих им примесей других металлов.

Органические соединения. Круг органических соединений, которые можно анализировать вольтамперометрическими методами, достаточно узок, поскольку прямому определению поддаются лишь те из них, которые электроактивны. Большинство таких соединений, для которых существуют стандартные методики определения в воздухе рабочей зоны, перечислены в табл. 27. Погрешность определения не превышает 20–25 %.

При определении в воздухе ЛОС их извлекают из воздуха в ловушках с твердыми сорбентами или в жидкостных поглотителях. Целевые компоненты извлекают из ловушек с сорбентами экстракцией и полярографируют. Концентраты из жидкостных поглотителей также полярографируют с добавлением положенных по методике реагентов.

Как видно из табл. 27, большинство методик определения ЛОС не являются селективными, и в этих случаях предпочтение отдается хроматографическим методам анализа. Несмотря на это, абсолютно надежными можно считать полярографические методики для альдегидов (см. табл. 27). По этой причине стандартные методики для определения альдегидов в воздухе рабочей зоны вошли в употребление не только в России, но и за рубежом.

Неорганические газы. Метод дифференциальной импульсной вольтамперометрии был применен для определения диоксида серы – одного из главных приоритетных загрязнителей городского воздуха. Воздух пропускают через фильтр, смоченный раствором щелочи, промывают фильтр этим же раствором и полярографируют полученный экстракт. Предел обнаружения диоксида серы в атмосфере 0,01 мг/м³ при ПДК, равной 0,5 мг/м³.

**Стандартные полярнографические методики определения ЛОС
в воздухе рабочей зоны**

Вещество	ПДК, мг/м ³	Интервал определяемых содержаний, мг/м ³	Мешающее влияние
<i>м,п</i> -Аминофенолы	1	0,36–1,8	Не мешают динитрохлорбензолы
9,10-Антрахинон	5	0,4–2,0	Не мешают амино- и диаминоантрахиноны
<i>п</i> -Бензохинон (<i>п</i> -хинон)	0,05	0,05–5,0	Мешают другие хиноны
3,4-Дихлоранилин	0,5	0,12–1,0	Мешают нитросоединения
α - и β -Нафтолы	0,5 0,1	0,03–0,3	Мешают фенолы, альдегиды, нафтолы
Нитроциклогексан	1	0,02–1,0	Мешают алифатические нитросоединения
Формальдегид	0,5	0,05–0,3	Не мешают альдегиды, кетоны, углеводороды
Фурфурол	10	0,2–20	Не мешают альдегиды, кетоны, спирты, фенолы
<i>о,п</i> -Фенетидины (этоксанилины)	0,5	0,2–4	—
5-Этоксифенил- 1,2-тиазоний хлорид	0,2	0,05–0,5	—

Газоанализатор оксидов азота, работающий на электрохимическом принципе, позволяет определить NO и NO₂ с пределом обнаружения на уровне 1 мг/м³ в присутствии аммиака, диоксида углерода, паров вод и некоторых ЛОС (нитросоединений и аминов). Однако эта методика менее чувствительна, чем хемилюминесцентное определение оксидов азота.

Поляррографический анализатор паров аммиака работает в непрерывном режиме при пропускании атмосферного воздуха с расходом $60 \text{ дм}^3/\text{ч}$ через электрохимическую ячейку с двумя электродами из серебра и платины, разделенными пористым кварцевым цилиндром. Этот портативный автоматический прибор позволяет фиксировать в атмосфере содержание аммиака на уровне $0,15 \text{ мг/м}^3$.

Существует целая серия вольтамперометрических портативных газоанализаторов для определения в атмосфере и воздухе рабочей зоны сероводорода, оксидов серы, азота и углерода (в том числе и CO), аммиака, галогенов и других газов. Основным предназначением таких приборов является оповещение об опасности (например, в случае сероводорода на газоконденсатных, газоперерабатывающих и нефтеперерабатывающих заводах, на буровых скважинах и др.), а также контроль за содержанием токсичных химических соединений в воздухе цехов химических и нефтехимических предприятий.

В России используют также стандартные вольтамперометрические методики для определения в воздухе брома ($0,01\text{--}0,46 \text{ мг/м}^3$), бромоводорода ($0,04\text{--}0,6 \text{ мг/м}^3$) и йода ($0,01\text{--}0,4 \text{ мг/м}^3$). Эти методики определения галогенов являются более предпочтительными по сравнению с другими методами анализа, так как определение этих агрессивных неорганических соединений с помощью газовой хроматографии или спектроскопии встречает целый ряд методических трудностей, связанных с высокой реакционной способностью галогенов.

Определение загрязняющих веществ в воде

При анализе вод вольтамперометрию в основном используют для определения низких содержаний тяжелых металлов. Металлы извлекают из вод (как правило, с использованием сорбции или экстракции) и после соответствующей пробоподготовки анализируют вольтамперометрически.

Уникальные возможности инверсионной вольтамперометрии позволяют (благодаря дополнительному концентрированию металлов на электроде в виде амальгамы) определять очень низкие содержания металлов ($0,0001\text{--}0,00001 \text{ мг/дм}^3$) в питьевой и артезиан-

ской воде. Показательным в этом отношении является методика определения меди, свинца и кадмия методом инверсионной вольтамперометрии в речной воде при их содержаниях в интервале 0,0006–0,004 мг/дм³.

Благодаря возможности использования различных индикаторных углеродсодержащих электродов, метод позволяет проводить определение висмута, кадмия, марганца, мышьяка, меди, ртути, свинца, сурьмы и цинка в питьевой воде, включая минеральную воду поверхностных и подземных источников в диапазонах от 0,00005 до 50 мг/дм³.

По сравнению с атомно-абсорбционной спектроскопией инверсионная вольтамперометрия обладает следующими преимуществами:

- можно проводить прямой анализ природных вод на содержание тяжелых металлов без предварительной подготовки пробы, при этом сократится время анализа и возможных потерь на стадии концентрирования;

- дает значительно более высокую точность при определении кадмия и свинца и снижение предела их определения.

Необходимо также отметить, что вольтамперометрические методы эффективны при определении как низких, так и высоких содержаний тяжелых металлов в природных и сточных водах. Результаты идентификации и определения металлов этим методом достаточно надежны.

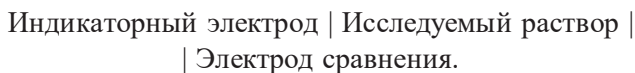
Определение загрязняющих веществ в почве

Как и в случае водных объектов, вольтамперометрические методы применяют для определения в почве тяжелых металлов (цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, ртути) и мышьяка. Определяемые элементы извлекают из матрицы путем приготовления вытяжек. В зависимости от способа получения вытяжек можно определять водорастворимые, кислоторастворимые, подвижные формы элементов или их общее содержание. Подбирая условия получения вытяжки, минерализации пробы и электрохимические параметры измерений (тип индикаторного электрода, фоновый

электролит, потенциал накопления), можно определять содержание элементов в диапазоне от 0,1 до 3000 мг/кг с погрешностью, не превышающей 30 %.

Потенциометрия

Это метод анализа, основанный на измерении равновесных потенциалов, которые возникают между электродами соответственно построенной гальванической ячейки практически в отсутствие тока. Схема измерительной ячейки в потенциометрии имеет следующий вид:



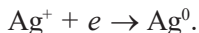
Электрод, потенциал которого остается постоянным при измерении ЭДС, называется стандартным электродом, или электродом сравнения. Индикаторным электродом является электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемого вещества в растворе.

Классификация электродов в потенциометрии

В потенциометрии используются три вида электродов:

1. Электроды I рода;
2. Электроды II рода;
3. Мембранные электроды.

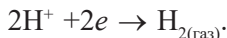
Электродом первого рода называется электрод, потенциал которого зависит от концентрации вещества, непосредственно участвующего в реакции переноса электронов. К ним относится серебряный электрод, на котором протекает полуреакция:



Выражение для потенциала серебряного электрода имеет следующий вид:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - 0,059 \cdot \lg \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

К электродам первого рода относятся также медный, ртутный и другие металлические электроды, а также водородный электрод:



$$E = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}.$$

При парциальном давлении водорода, равном 1 атм, с учетом того, что стандартный водородный потенциал равен нулю,

$$E^0 = 0,$$

потенциал водородного электрода зависит от pH раствора:

$$E = 0,059 \cdot \lg [\text{H}^+] = -0,059 \cdot \text{pH}.$$

Особое место среди электродов первого рода занимает платиновый электрод.

Электродом второго рода называется электрод, потенциал которого зависит от концентрации ионов, не участвующих непосредственно в процессе переноса электронов. К электродам второго рода относится, например, хлоридсеребряный электрод (рис. 50, а), для которого выполняется соотношение

$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - 0,059 \cdot \lg [\text{Cl}^-].$$

При постоянной концентрации хлорид-ионов (например, в насыщенном растворе) потенциал электрода является постоянной величиной.

Также к электродам второго рода относится каломельный электрод, устройство которого показано на рис. 50, б.

Важное место в потенциометрии занимают мембранные (ионоселективные) электроды (ИСЭ). Согласно ИЮПАК ионоселективные электроды – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от логарифма активности определяемого иона в растворе. Селективность таких электродов определяется наличием полупроницаемой мембраны – тонкой пленки, отделяющей внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого и обладающей способностью пропускать

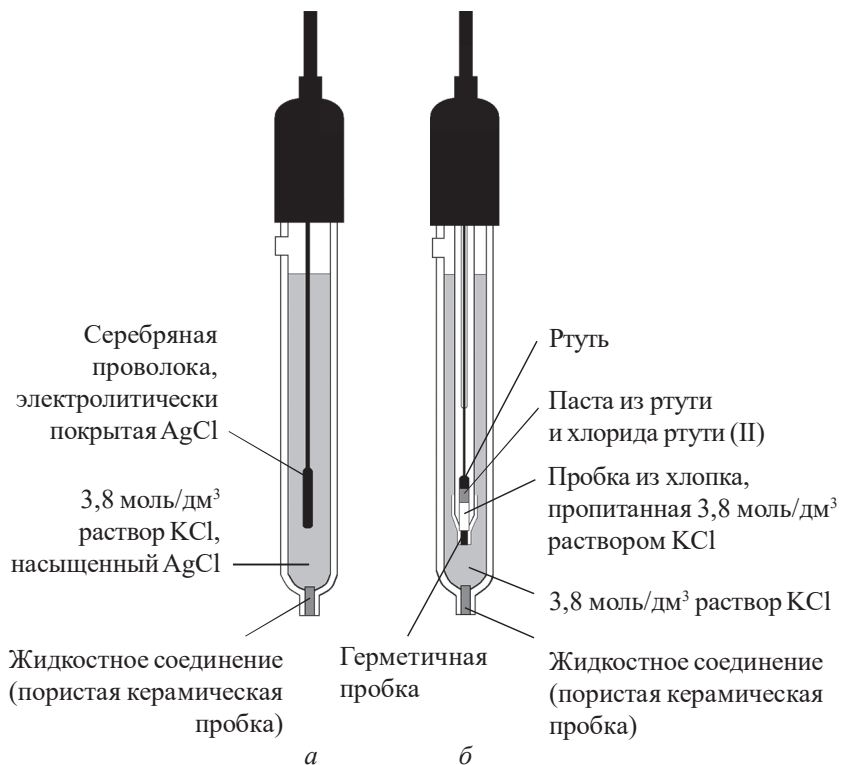


Рис. 50. Устройство хлоридсеребряного электрода (*a*) и каломельного электрода (*б*)

преимущественно ионы только одного вида. Эта способность обусловлена наличием в мембране ионогенных групп.

Предположим, что мембрана контактирует с двумя растворами иона A^+ с разными активностями:

a_1 — активность иона A^+ в анализируемом растворе;

a_2 — активность иона A^+ во внутреннем растворе.

На обеих поверхностях мембраны идет обмен ионами.

Если $a_1 \neq a_2$, то на обеих сторонах мембраны возникают граничные потенциалы E_1 и E_2 . С помощью электродов сравнения, помещенных во внутренний и внешний растворы, можно измерить

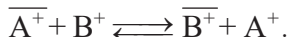
E_m – мембранный потенциал, значение которого определяется выражением

$$E_m = |E_1 - E_2| = 0,059 \cdot \lg(a_1/a_2).$$

Если $a_2 = \text{const}$, то

$$E_m = \text{const} + 0,059 \cdot \lg a_1.$$

В присутствии посторонних ионов B^+



Константа равновесия этой реакции называется константой обмена:

$$K = \frac{\overline{a_{B^+}}}{a_{B^+}} \cdot \frac{a_{A^+}}{\overline{a_{A^+}}} = K_{A-B}.$$

Величина константы обмена зависит от природы мембраны и иона B^+ .

Уравнение Никольского – Эйзенмана:

$$E_m = \text{const} + \frac{0,059}{Z_A} \cdot \lg \left[a_A + K_{A,B}^{\text{ПОТ}} \cdot a_B^{Z_A/Z_B} + \dots \right],$$

где Z_A и Z_B – целые числа (зарядовые числа), по знаку и величине равные зарядам ионов А и В; константа включает в себя:

- стандартный потенциал E^0 для ИСЭ;
- потенциал электрода сравнения;
- потенциал жидкостного соединения.

Относительное влияние ионов А и В на величину мембранного потенциала и способность мембраны различать ионы А и В характеризует потенциометрический коэффициент селективности $K_{A,B}^{\text{ПОТ}}$, который рассчитывается по формуле

$$K_{A,B}^{\text{ПОТ}} = K_{A-B} \cdot \frac{U_B}{U_A},$$

где U_A и U_B – подвижности ионов А и В в фазе мембраны (обычно $U_A \neq U_B$).

Характеристики ионоселективных электродов

Основными характеристиками ионоселективных электродов являются электродная функция, селективность и время отклика.

Электродная функция. Под ней понимают зависимость $E = f(pA)$ или $E = f(-\lg a_A)$, которая должна быть линейна и иметь теоретический угловой коэффициент $59,16/Z_A$ мВ/рА (25 °С). Величина концентрационного интервала, в котором наблюдается нернстовская электродная функция, зависит от природы мембраны. На рис. 51 приведен пример определения электродной функции.

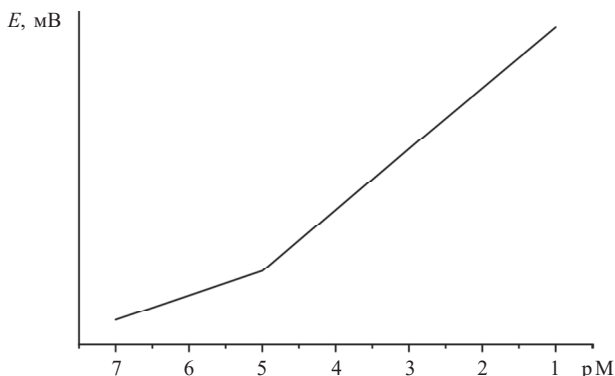


Рис. 51. Пример определения электродной функции:

10^{-1} – 10^{-5} моль/дм³ – интервал выполнения электродной функции;

10^{-5} моль/дм³ – предел обнаружения; $\text{tg}\alpha = 59,16/Z_A$

Селективность. Электрод селективен, если потенциометрический коэффициент меньше единицы. Чем меньше значение коэффициента потенциометрической селективности, тем более селективен электрод.

Время отклика. Время отклика электрода определяется временем, прошедшим с момента погружения его в анализируемый раствор до установления стационарного значения потенциала. Чем меньше время отклика, тем лучше.

Классификация ионоселективных электродов

Согласно ИЮПАК все ИСЭ подразделяются на следующие группы:

- первичные ИСЭ;
- электроды с подвижными носителями;
- сенсibilизированные электроды.

Первичные ИСЭ, в свою очередь, делятся:

- на электроды с кристаллическими мембранами (гомогенными и гетерогенными);
- электроды с некристаллическими мембранами;
- электроды с жесткой матрицей (стеклянные электроды).

Электроды с твердыми кристаллическими мембранами.

Эти электроды делятся на электроды с гомогенными мембранами и электроды с гетерогенными мембранами. Электроды с гомогенными мембранами изготавливают из индивидуальных кристаллических соединений, например, Ag_2S или LaF_3 . При изготовлении электродов с гетерогенными твердыми мембранами электродно-активное вещество смешивают с инертной матрицей (силиконовая смола и др.) или наносят на гидрофобизированный графит. Проводимость мембраны определяется ионом решетки с наименьшим радиусом, который может передвигаться по вакансиям.

Преимуществами данного типа электродов являются высокая избирательность, вплоть до специфичности, а также низкие пределы обнаружения за счет малой растворимости материала мембран.

В качестве примеров электродов с твердыми мембранами можно привести электроды на основе Ag_2S , $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuS}$, $\text{Ag}_2\text{S} + \text{PbS}$, селективные по отношению к ионам серебра (I), меди (II) и свинца (II) соответственно, а также фторидселективный электрод. Этот электрод предложен Франтом и Россом в 1966 г. Схема устройства фторидселективного электрода приведена на рис. 52. Мембрана этого электрода представляет собой пластинку из монокристалла фторида лантана, допированного европием. Введение в кристаллическую решетку фторида лантана (III) ионов европия (II) увеличивает число дефектов и повышает электрическую проводимость материала мембраны. Около 0,5 % по массе европия (II) повышает электропроводность на порядок.

Определению фторид-ионов с помощью фторидселективно-го электрода мешают только гидроксид-ионы. Образование гидрофторида лантана изменяет свойства поверхности мембраны. В сильноокислых растворах мешает образование HF и HF_2^- . Рабочий интервал рН для 0,1 моль/дм³ раствора фторида составляет от 4 до 12.

При анализе природных вод фторид может связываться в комплексы с ионами железа (III) и алюминия. Для того чтобы определить валовое содержание железа в воде, добавляют специальный буферный раствор – БРУИС (буферный раствор для установления ионной силы раствора). В его состав входят уксусная кислота, хлорид натрия и 1,2-циклогександиаминтетрауксусная кислота. Последняя связывает ионы железа (III) и алюминия (III) в прочные комплексы, освобождая фторид-ионы.

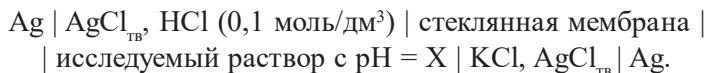


Рис. 52. Устройство фторидселективного электрода

Электроды с жесткой матрицей

К электродам с жесткой матрицей относится стеклянный электрод для измерения рН. Он был разработан Мак-Иннесом и Долом (1929–1930) и Соколовым и Пассянским (1932), теория действия электрода разработана Б. П. Никольским (1937–1939). Схема устройства стеклянного электрода показана на рис. 53.

Толщина мембраны стеклянного электрода равна 0,05–0,1 мм. Один из возможных составов стекла: SiO_2 – около 72 %, Li_2O (Na_2O) – около 22 %, CaO (BaO) – около 6 %. Схема электрохимической ячейки:



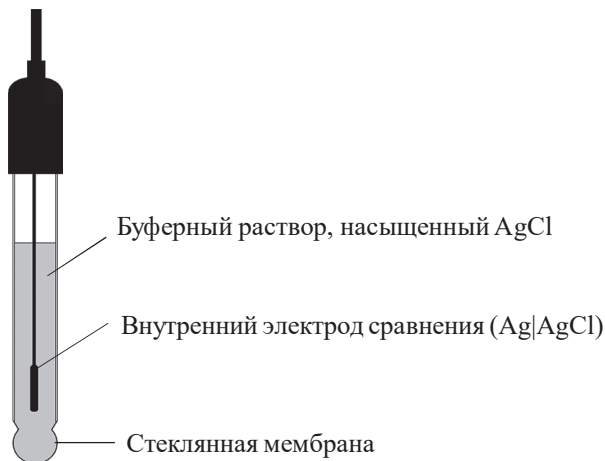


Рис. 53. Устройство стеклянного электрода

Для приведения электрода в рабочее состояние необходима гидратация мембраны: вымачивание электрода в течение 12 ч в 0,1 моль/дм³ растворе хлороводородной кислоты. При этом поглощается около 50 мг H₂O/см³ стекла. Таким образом на поверхности электрода создается гель кремниевой кислоты толщиной 10⁻⁴–10⁻⁵ см.

Уравнение химической реакции, протекающей на поверхности стеклянной мембраны,



Потенциалопределяющая реакция:



Потенциал электрода линейно зависит от значения pH раствора:

$$E = \text{const} - 0,059 \cdot \text{pH}.$$

Потенциал асимметрии. Если внутренний раствор электрода и внешний раствор идентичны, то мембранный потенциал должен быть равен нулю, однако это не так – появляется так называемый потенциал асимметрии. Причины возникновения потенциала асимметрии неясны, но могут действовать следующие факторы:

1. Различное механическое напряжение на внутренней и внешней поверхностях материала.
2. Механические и химические воздействия.
3. Загрязнения внешней поверхности электрода при эксплуатации.

Для устранения влияния потенциала асимметрии необходима систематическая градуировка стеклянного электрода по буферным растворам.

Рабочая область рН. Протяженность рабочей области рН стеклянного электрода зависит от свойств стекла и природы растворителя. В кислых растворах рабочая область ограничена разрушением стекла, а в щелочных растворах мешают ионы щелочных металлов. На рис. 54 приведена зависимость, характеризующая влияние рН на погрешность стеклянного электрода.

Основными преимуществами стеклянного электрода являются:

- широкий диапазон рабочей области рН;
- не загрязняет исследуемый раствор аналита посторонними веществами;
- приемлемое время отклика (3–5 мин.);
- возможна работа в присутствии окислителей и восстановителей.

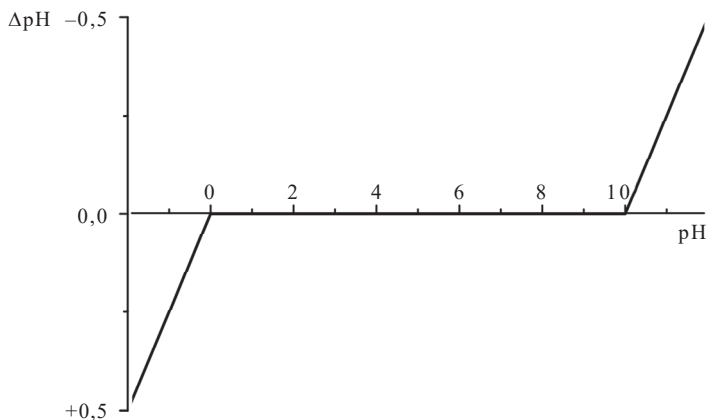


Рис. 54. Зависимость погрешности стеклянного электрода от значения рН раствора

Электроды с подвижными носителями

В качестве примера электрода с подвижным носителем можно привести кальций-селективный электрод. Схема электрода приведена на рис. 55. Этот электрод имеет так называемую жидкую мембрану, которая представляет собой раствор ионообменника или «нейтрального переносчика» в органическом растворителе, удерживаемый на пористом полимере. Жидким ионообменником в случае кальций-селективного электрода является соединение с группами RPO_3H_2 или $[(\text{RO}_2)_2\text{POO}]_2\text{Ca}$.

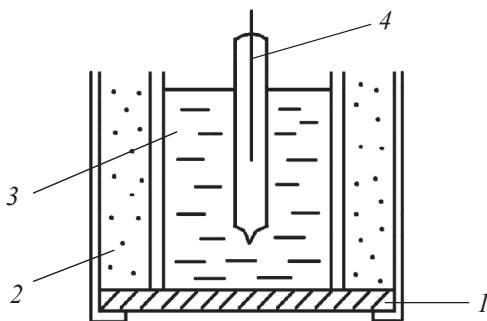
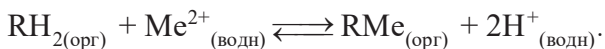


Рис. 55. Схема электрода с подвижным носителем:

1 – пористая полимерная мембрана; 2 – жидкий ионообменник в органическом растворителе; 3 – внутренний электролит (MCl_2); 4 – хлоридсеребряный электрод

Уравнение потенциалопределяющей реакции можно записать следующим образом:



Варианты потенциометрических измерений

Различают два варианта осуществления потенциометрических измерений: прямая потенциометрия (ионометрия) и потенциометрическое титрование.

К преимуществам *прямой потенциометрии* относятся:

- простота аппаратуры и методик;
- относительная дешевизна аппаратуры;

- возможность работы в полевых условиях;
- возможность автоматизации.

Измеренный потенциал выражается формулой

$$E_{\text{и}} = E_{\text{э.ср.}} - E_{\text{ИСЭ}} + E_j,$$

где E_j – диффузионный потенциал (или потенциал жидкостного соединения),

$$E_{\text{ИСЭ}} = \text{const} + S \cdot \lg a_M,$$

S – крутизна электродной функции:

$$S = 0,059/Z_M,$$

а величина константы складывается из величин стандартного электродного потенциала и потенциала внутреннего электрода сравнения:

$$\text{const} = E_{\text{ИСЭ}}^0 + E_{\text{внутр. эл. ср.}}$$

Отсюда

$$S \cdot \lg a_M = -E_{\text{ИСЭ}} + \text{const},$$

тогда

$$\text{pM} = -\lg a_M = \frac{E_{\text{и}} - K'}{S},$$

где

$$K' = \text{const} - E_{\text{э. ср.}} - E_j.$$

Обычно величина потенциала жидкостного соединения E_j неизвестна. Этот потенциал возникает на границе между растворами двух разных электролитов или растворов разной концентрации одного электролита. В зависимости от заряда ионов, их подвижностей, концентрации раствора, природы растворителя он изменяется от долей милливольт до десятков милливольт.

Используют солевой мостик с насыщенным раствором хлорида калия.

Потенциометрическое титрование, в свою очередь, предполагает измерение потенциала ячейки с целью установления конечной точки титрования. Схема установки для потенциометрического титрования показана на рис. 56.

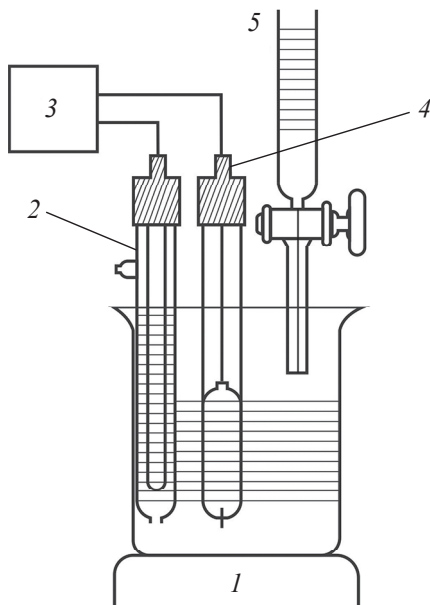


Рис. 56. Схема установки для потенциометрического титрования:
 1 – магнитная мешалка; 2 – электрод сравнения; 3 – рН-метр или иономер;
 4 – индикаторный электрод; 5 – бюретка

Пример интегральной, дифференциальной и второй производной кривых титрования приведен на рис. 57.

Применение ионометрии в анализе объектов окружающей среды

Определение загрязняющих веществ в воздухе

После извлечения из воздуха и перевода в раствор методом потенциометрии можно определять большинство анионов и катионов в воздухе рабочей зоны и атмосфере, многие из которых (катионы ртути, кадмия, свинца, меди и др.) являются чрезвычайно токсичными.

В России в качестве стандартных применяют потенциометрические методики для определения с ионоселективными электродами многих приоритетных загрязнений воздуха: определения HF

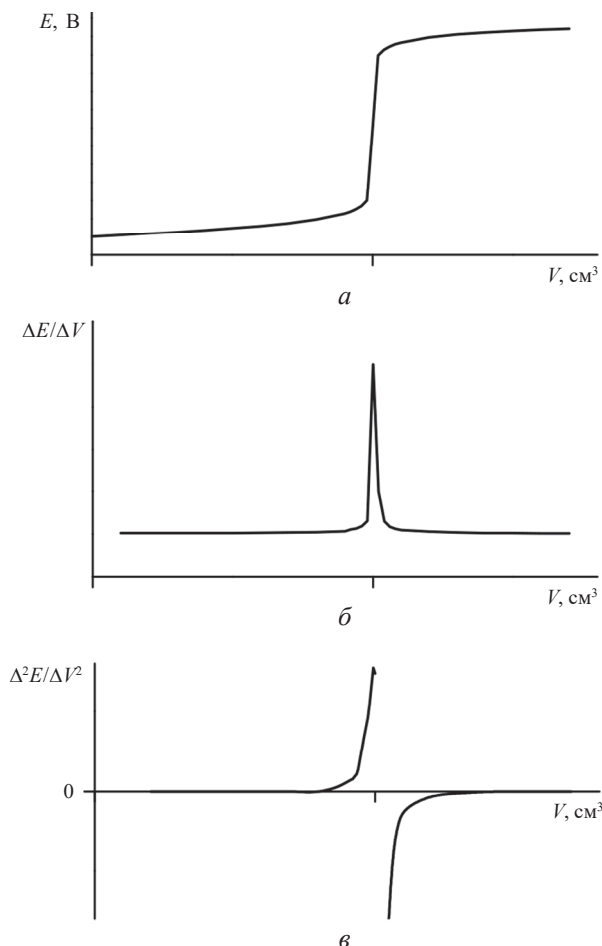


Рис. 57. Кривые потенциметрического титрования:

a – интегральная; *б* – дифференциальная; *в* – вторая производная

с фторидселективным электродом, определения сульфата, сульфита и некоторых других анионов. Для определения фтороводорода его поглощают из воздуха фильтром, импрегнированным гидрофосфатом калия. Затем извлекают сконцентрированный на фильтре HF водой и проводят потенциметрическое измерение содержания фторида с фторидселективным электродом. Этот метод позволяет

с высокой точностью (погрешность измерений составляет 10 %) определять фтороводород при его содержаниях в атмосферном воздухе на уровне 0,013–1 мг/м³ (ПДК для фтороводорода составляет 0,02 мг/м³).

Ионометрия часто используется при контроле загрязнений атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны. Существует несколько ИСЭ для определения не только неорганических ионов, но и неорганических газов: фтороводорода, тетрафторида кремния, диоксида серы, аммиака, оксида и диоксида азота, нитратов и галогенид-ионов.

Использование портативных иономеров позволяет проводить определение различных загрязнителей непосредственно в цехах промышленных предприятий, на заводских площадках, на свалках химических отходов, в районе автомагистралей и т. д. Такие приборы просты в эксплуатации и имеют низкую стоимость, а само определение занимает сравнительно мало времени.

Также существует целый ряд портативных газоанализаторов, работающих на принципе ионометрии, для контроля в атмосфере и воздухе рабочей зоны многих приоритетных загрязнителей (в том числе сероводорода, оксидов азота, серы и других токсичных газов).

Определение загрязняющих веществ в воде

Высокая чувствительность ионометрии дает возможность в ряде случаев непосредственно анализировать воду без предварительного концентрирования целевых компонентов. Многие аналитические методики, основанные на использовании ИСЭ, позволяют проводить определение катионов и анионов при их содержании на уровне микрограммов в литре и ниже.

К числу наиболее важных ионов, определяемых при помощи ИСЭ, относятся ионы кальция, натрия, калия, хлорид-, фторид-, нитрит- и сульфид-ионы. Прямая потенциометрия позволяет также определять содержания растворенных в воде газов (аммиака, оксидов азота и диоксида углерода и т. д.).

Существует потенциометрический датчик для определения в воде содержания CO_2 . С помощью жидкостных и пленочных ионо-

селективных электродов, а также электродов с кристаллическими мембранами можно определять ионы металлов (в том числе тяжелых) в природных водах, стоках различных промышленных производств и промывных водах гальванических участков. Важным аспектом использования ионометрии является определение фторид-ионов в водах, атмосферных осадках, что особенно актуально в районах расположения алюминиевых и криолитовых производств. Определение проводят на фоне цитратного буферного раствора с рН 6 с использованием фторид-электрода. Метод очень селективен, предел определения фторида составляет около 1 мкг.

Определение загрязняющих веществ в почве

Применение ионометрии для анализа почв предполагает определение различных неорганических загрязнителей: водорастворимых форм фторидов, общего содержания фторидов, нитратов и т. д.

К примеру, стандартная методика определения в почвах нитратов предполагает их извлечение из почвы 1% раствором алюмокалиевых квасцов и измерение концентрации нитрат-иона с использованием ИСЭ. Для этого переносят в стеклянный стакан 20 г высушенной почвы, добавляют 50 см³ раствора алюмокалиевых квасцов и взбалтывают в течение 30 мин. В полученной таким образом суспензии измеряют концентрацию нитрат-ионов. Методика позволяет определять содержание нитратов в почве при их концентрациях в интервале 2–500 мг/кг с погрешностью до 25 %. Нижняя граница определяемых содержаний составляет 2 мг/кг почвы при ПДК нитратов в почве, равной 500 мг/кг.

Ионометрия обладает высокой чувствительностью и селективностью по отношению к неорганическим соединениям, что делает этот метод надежным при определении катионов, анионов и многих неорганических газов. Тем не менее существуют потенциометрические методики и для определения органических соединений. Например, пленочные ионоселективные электроды могут использоваться для определения в почве и воде остаточных количеств гербицидов на основе феноксиуксусных кислот.

Кулонометрия

Данный метод включает группу методов, основанных на измерении количества электричества, необходимого для электрохимического окисления или восстановления вещества на рабочем электроде. Основное достоинство этого метода заключается в том, что коэффициент пропорциональности между аналитическим сигналом и концентрацией определяемого вещества можно рассчитать, используя известные физические константы. Кулонометрия является абсолютным (безэталонным) методом, как и гравиметрия, и электрогравиметрия. Расчеты в кулонометрии основаны на объединенном законе Фарадея:

$$m = Q \cdot M / (n \cdot F),$$

где m – масса определяемого вещества, г; M – молярная масса вещества, г/моль; Q – количество электричества, Кл; F – постоянная Фарадея, равная 96487 Кл/моль; n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции.

Необходимое условие проведения кулонометрических измерений – исключение побочных электрохимических и химических процессов. Помимо этого, электролиз должен протекать со 100 %–ным выходом по току. Выход по току (η , %) – отношение количества вещества, выделенного в процессе электролиза, к вычисленному теоретически по закону Фарадея:

$$\eta = m_{\text{эксп}} / m_{\text{теор}} \cdot 100.$$

Выделяют два вида кулонометрических методов анализа: прямая кулонометрия и кулонометрическое титрование. При прямой кулонометрии электричество расходуется на восстановление или окисление определяемого вещества на рабочем электроде. При кулонометрическом титровании электричество расходуется на окисление или восстановление на рабочем электроде вспомогательного вещества, а продукты этой реакции взаимодействуют с определяемым веществом.

И прямая кулонометрия, и кулонометрическое титрование могут осуществляться как в амперостатическом ($I = \text{const}$), так и в потенциостатическом режиме ($E = \text{const}$).

Метод прямой кулонометрии при постоянном потенциале рабочего электрода использует следующую зависимость силы тока от времени:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kt},$$

где I_t и I_0 – сила тока в момент времени t и в начальный момент электролиза t_0 соответственно; k – константа, зависящая от площади поверхности электрода, коэффициента диффузии вещества, объема раствора и толщины диффузного слоя.

Графически зависимость силы тока от времени показана на рис. 58.

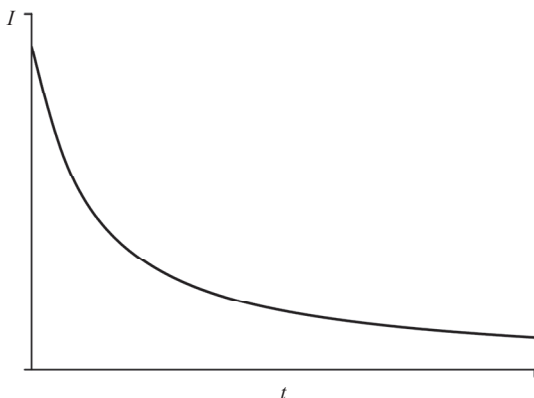


Рис. 58. Зависимость силы тока от времени в методе прямой кулонометрии при постоянном потенциале рабочего электрода

Количество электричества, израсходованного на анализ, определяют интегрированием:

$$Q = \int_0^t I_t dt.$$

Если относительная погрешность результата измерений не превышает 0,1 %, то электролиз ведут до величины $I_t = 0,1$ % от I_0 .

При этом существуют различные способы получения величины интеграла:

1. Использование химического кулонометра, например серебряного (электрохимической ячейки со 100 %-ным выходом по току).
2. Включение в цепь электронного интегратора.

Основными достоинствами прямой кулонометрии являются высокая чувствительность (можно определять до 10^{-9} г вещества), селективность и точность (погрешность не превышает 0,5 %).

В случае *кулонометрического титрования* обычно используется амперостатический режим ($I = \text{const}$). В этом режиме количество электричества находят как произведение силы тока на время титрования:

$$Q = I \cdot t.$$

Задача аналитика сводится к определению времени достижения конечной точки титрования. Для ее фиксирования можно использовать как визуальные индикаторы, так и любые инструментальные методы.

Основные преимущества кулонометрического титрования:

1. Рабочий раствор в этом методе не готовят и не стандартизуют: титрант генерируется электрохимически непосредственно в присутствии анализируемого вещества и в количестве, необходимом только для данного титрования.
2. Можно использовать для титрования малоустойчивые или легколетучие вещества, например, Cl_2 или соединения Cr^{2+} .
3. Обходиться небольшими навесками анализируемого вещества, регулируя силу тока или точно дозировать небольшое количество титранта.
4. Универсальность: один и тот же источник можно использовать для генерирования различных титрантов.
5. Возможность автоматизации процесса титрования.
6. Малая погрешность (может быть доведена до 0,001 %).

Определение загрязняющих веществ в воздухе

Как и большинство электрохимических методов, кулонометрию наиболее часто применяют для определения многих металлов и неорганических соединений, в том числе газов. Особенно успешно

метод кулонометрии реализован в различных газоанализаторах, позволяющих быстро определять в воздухе ряд важных приоритетных загрязнений (озон, галогены, оксиды серы и углерода, сероводород и др.).

Кулонометрический анализ газов основан на измерении токов электродной реакции, в которую вступает определяемое вещество, являющееся деполяризатором, непрерывно подаваемое в электролитическую ячейку с потоком анализируемого газа. В соответствии с характером протекающей на электроде реакции кулонометрический метод может использоваться для определения восстановителей или окислителей.

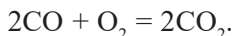
Значительным преимуществом кулонометрических газоанализаторов является широкий диапазон определяемых концентраций, что позволяет иметь несколько интервалов измерений. Такие газоанализаторы способны определять всю гамму реакционноспособных неорганических газов, анализ которых с помощью других методов (спектроскопия и хроматография) весьма проблематичен.

В настоящее время в промышленном масштабе в различных странах, в том числе в России, выпускается не менее 100 типов газоанализаторов для контроля содержания диоксида серы, сероводорода, озона, хлороводорода, хлора, оксидов углерода и других газов в атмосфере, выбросах промышленных предприятий, технологических газах, воздухе рабочей зоны.

Рассмотрим некоторые примеры таких газоанализаторов. В приборе «Атмосфера» (НПО «Химвавтоматика», Москва) осуществлена схема непроточной электролитической ячейкой и непрерывной регенерацией реактивного раствора. На основе этой схемы создано семейство приборов, предназначенных для определения различных газов в концентрации до $0,001 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ при погрешности 20 %.

Газоанализатор «Атмосфера-1М», работающий на принципе потенциометрической кулонометрии, предназначен для определения содержания диоксида серы и сероводорода в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны промышленных предприятий. Для определения SO_2 используют его реакцию с йодом с образованием йодоводорода, который затем электроокисляется на измерительном

электроде электрохимической ячейки. Концентрация определяемого компонента пропорциональна электрическому току. Газоанализатор «Атмосфера-11М» предназначен для определения в воздухе токсичных и сильных окислителей – озона и хлора – в интервале содержаний 0–1 мг/м³ с погрешностью 20 %. В основе действия анализатора лежит реакция озона и хлора с бромидом натрия с образованием брома, который затем количественно электровосстанавливается на измерительном электроде. Принцип действия газоанализатора «Палладий-МП1», предназначенного для контроля содержаний СО в воздухе рабочей зоны, основан на измерении тока электрохимической реакции окисления оксида углерода на рабочем электроде ячейки. При этом протекает реакция



Многие газоанализаторы являются малогабаритными переносными приборами, которые могут эксплуатироваться как в стационарных условиях лаборатории, так и в поле или в комплектах оборудования передвижных лабораторий. Это приборы непрерывного действия, поэтому их можно использовать и в аварийных ситуациях.

Важной областью применения кулонометрии в анализе воздуха также является создание детектора, селективного к органическим соединениям, содержащим галогены, азот или серу.

Определение загрязняющих веществ в воде и почве

Кулонометрию при определении загрязняющих веществ в воде или почве используют редко, поскольку проще применять для этой цели метод инверсионной вольтамперометрии или другие подходящие методы анализа.

Тем не менее такие определения возможны. Например, определение общего хлора, при котором твердую пробу в кварцевой трубке помещают в реактор, нагретый до температуры 1100–1200 °С, через который пропускают кислород с расходом 300 см³/мин. В реакторе происходит конверсия хлорсодержащих соединений почвы, в результате чего выделяется газообразный хлор, который затем определяется в электрохимической ячейке с 70 % уксусной кислотой, где он определяется кулонометрическим методом. Необходимо

отметить, что метода прямого определения общего хлора в одной пробе долгое время не существовало. Известен ряд определений хлора, но все они касаются определения органического и неорганического хлора в отдельности. Поэтому рассмотренный способ определения общего хлора в данном случае является единственным возможным.

Кондуктометрия

Это метод анализа, основанный на измерении электропроводности растворов. Электропроводность, или электрическая проводимость растворов электролитов, обусловлена движением ионов под действием электрического поля. Если R – сопротивление раствора, то величина, обратная ему, называется электропроводностью W :

$$W = 1/R.$$

С другой стороны,

$$R = \rho \cdot l/S,$$

где l – расстояние между погруженными в раствор электродами, см; S – площадь электродов, см²; ρ – удельное сопротивление, Ом · см.

Удельное сопротивление ρ – это сопротивление 1 см³ раствора. Удельная электропроводность χ , Ом⁻¹ · см⁻¹, соответствует электропроводности 1 см³ раствора, находящегося между электродами площадью 1 см² и расположенными на расстоянии 1 см друг от друга:

$$\chi = 1/\rho.$$

В кондуктометрии большое значение имеет разница в подвижностях ионов. Аномально высокая подвижность у ионов водорода (349,8 См · см²/моль) и гидроксид-ионов (198,3 См · см²/моль). Подвижности остальных ионов лежат в интервале от 50 до 75 См · см²/моль.

Прямая кондуктометрия в настоящее время используется в основном для определения качества воды (дистиллированной или деионизованной). Считается, что дистиллированная вода хорошего качества обладает электропроводностью меньше 2 мкСм/см. Электропроводность является величиной аддитивной и определяется присутствием всех ионов в растворе.

Детекторы по электропроводности широко используются в жидкостной (ионной) хроматографии.



Рис. 59. Внешний вид кондуктометра EC-1382

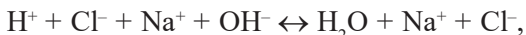
Существуют кондуктометры, предназначенные для измерений удельной электропроводности воды и определения общей жесткости водопроводной воды, воды в скважинах, колодцах, аквариумах и бассейнах. Пример такого кондуктометра приведен на рис. 59.

Принцип действия таких кондуктометров основан на прямой зависимости электропроводности воды (силы тока в постоянном электрическом поле, создаваемом электродами прибора) от количества растворенных в воде соединений.

Кондуктометрическое титрование.

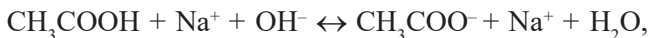
Это вариант титриметрического метода анализа, в котором точку эквивалентности реакции находят по изменению электропроводности раствора.

Например, для случая титрования сильной кислоты сильным основанием:



кривая кондуктометрического титрования приведена на рис. 60.

При титровании слабых кислот сильными основаниями, например



кривая титрования выглядит так, как показано на рис. 61.

Кондуктометрическое титрование обладает следующими достоинствами:

1. Возможностью высокоточных измерений даже в очень разбавленных растворах. В термостатируемой ячейке относительная погрешность определения компонентов в растворах с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ растворов не превышает 2 %.

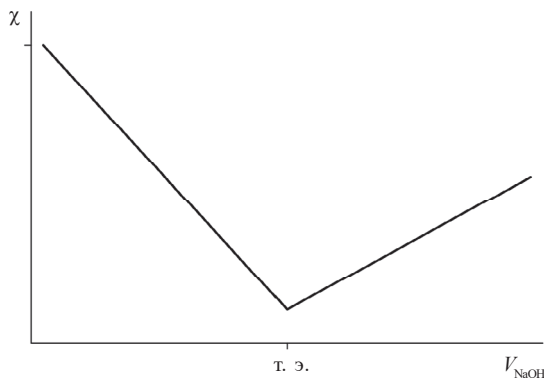


Рис. 60. Кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты сильным основанием

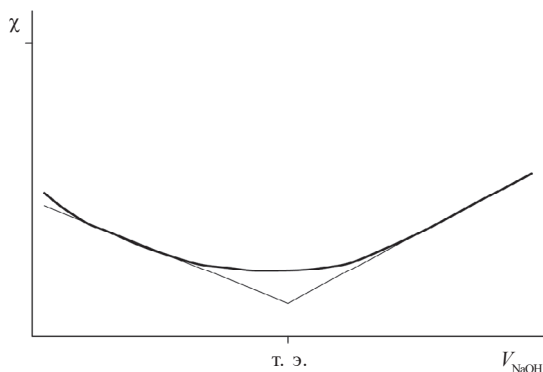


Рис. 61. Кривая кондуктометрического титрования слабой кислоты сильным основанием

2. Кондуктометрическое титрование можно применять для анализа окрашенных и мутных растворов.

3. Графический способ нахождения конечной точки титрования позволяет избежать трудностей, возникающих при замедлении реакции вблизи конца титрования.

К недостаткам метода относится то, что при высокой концентрации посторонних сильных электролитов (титрование в сильно-

кислых и сильнощелочных средах, в присутствии буферных растворов) электропроводность при протекании целевой реакции изменяется незначительно.

Определение загрязняющих веществ в объектах окружающей среды

Как правило, кондуктометрию применяют для определения загрязняющих веществ в воздухе и практически не используют для анализа воды и почвы. На основе данного метода разработан ряд газоанализаторов, успешно используемых для контроля содержания оксидов углерода и азота, сероводорода, диоксида серы, галогенов и галогенводородов. В качестве примера рассмотрим принцип действия газоанализатора для определения оксидов фосфора в воздухе рабочей зоны. Принцип действия этого прибора основан на поглощении анализируемых веществ водой при пропускании воздуха через орошаемую водой фильтрующую перегородку из полипропиленовых волокон. При этом фосфорный ангидрид образует фосфорную кислоту, а другие оксиды фосфора в присутствии перманганата калия также окисляются до фосфорной кислоты, которая диссоциирует в водном растворе. Электропроводность растворов измеряют с помощью двух платиновых электродов.

Однако поскольку кондуктометрия не является селективным методом анализа, гораздо большее значение она имеет как метод детектирования в газовой и жидкостной (особенно в ионообменной) хроматографии. В данном случае все анализируемые соединения предварительно разделяются и детектируются поочередно, по мере выхода из хроматографической колонки.

Капиллярный электрофорез

Это группа гибридных методов разделения, реализуемых под действием электрического поля в капиллярах в водных и неводных растворах и основанных на различных сепарационных принципах.

Самым простым вариантом капиллярного электрофореза (КЭ) является капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ), при котором ионы, входящие в состав пробы, разделяются благодаря разнице в скоростях миграции к катоду или аноду. При этом состав фонового

электролита, в котором проводят разделение, значение рН и напряженность поля во всем пространстве разделения остаются постоянными.

Обычно скорость миграции иона в КЭ характеризуют подвижностью, численно равной скорости движения частицы v в электрическом поле с напряженностью E , равной 1 В/м. Величину подвижности μ , $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, определяют из экспериментальных данных:

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{L_{\text{эфф}} \cdot L_{\text{общ}}}{t_m \cdot U},$$

где $L_{\text{общ}}$ – общая длина капилляра (от входного до выходного конца), м; $L_{\text{эфф}}$ – эффективная длина капилляра (от входного конца до детектора), м; t_m – время миграции иона от зоны ввода пробы до зоны детектирования, с; U – приложенная разность потенциалов, В.

Разделение ионов происходит за счет того, что параметры электромиграции специфичны для каждого вида заряженных частиц – подвижность иона в КЗЭ определяется соотношением его заряда и размера.

В других вариантах КЭ в разделение аналитов могут вносить вклад и другие факторы. Так, например, в мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) разделение основано на комбинации электрофоретического и хроматографического принципов. В состав фонового электролита вводят ПАВ, которое при концентрациях выше критической концентрации мицеллообразования формирует псевдостационарную мицеллярную фазу, и нейтральные компоненты пробы распределяются между ней и раствором электролита согласно их гидрофобности. Микроэмульсионная электрокинетическая хроматография (МЭЭКХ) – вариант электрокинетической хроматографии, где в качестве фонового электролита выступает микроэмульсия. Эти методы являются частными случаями электрокинетической хроматографии (ЭКХ), где в качестве добавок к раствору фонового электролита выступают самые разные соединения, но с обязательным образованием псевдостационарной фазы, которая взаимодействует с аналитом. Если в разделении участвуют две фазы, неподвижная (стационарная) фаза заполняет капилляр

или покрывает его стенки, а подвижная жидкая фаза перемещается через него под действием электрического поля, то такой метод разделения называется капиллярной электрохроматографией (КЭХ). При заполнении капилляра гелем разделение частиц определяется главным образом разницей в их размерах – так реализуется метод капиллярного гель-электрофореза.

Во всех вариантах метода КЭ проба вводится в виде отдельной зоны на входе в капилляр, а ее компоненты обнаруживаются в виде дискретных зон на конце детектора. Получаемая таким образом зависимость – электрофореграмма (ЭФГ) – состоит из последовательности пиков компонентов смеси. Качественной характеристикой аналита выступает время его миграции. Для целей количественного анализа используется высота (или площадь) пика, пропорциональная концентрации определяемого вещества.

Наиболее распространенным видом детекторов в КЭ является спектрофотометрический, измеряющий оптическую плотность раствора в видимой или (чаще) ультрафиолетовой области. Менее широко используются люминесцентные, кондуктометрические, масс-спектрометрические детекторы.

Применение капиллярного электрофореза для анализа вод

Наиболее широкое применение методы КЭ находят при исследовании ионного состава водных растворов, что объясняется простотой пробоподготовки, высокой эффективностью разделения, малым временем и невысокой стоимостью анализа. В частности, разработаны стандарты, регламентирующие использование метода КЭ для определения неорганических катионов (ГОСТ 31869-12 [18]) и анионов (ГОСТ 31867-12 [19]), а также гербицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) (ГОСТ 31941-12 [20]) в пробах питьевых, поверхностных, подземных и сточных вод.

Разделение ионов основано на различиях в их электрофоретических подвижностях в процессе миграции по кварцевому капилляру в фоновом электролите под действием электрического поля с последующей регистрацией оптической плотности раствора в ультрафиолетовой области спектра. При этом детектирование 2,4-Д

осуществляют по собственному поглощению кислоты, а неорганические анионы и катионы, не поглощающие в УФ-области, детектируют косвенным методом – по разнице поглощения фонового электролита и определяемых ионов.

Для определения 2,4-Д фоновый электролит представляет собой боратный буферный раствор с $\text{pH} = 9,2$. При этом на поверхности кварцевого капилляра за счет частичной диссоциации силанольных групп возникает двойной электрический слой (ДЭС). При приложении к концам капилляра высокого напряжения диффузная часть ДЭС, заряженная положительно, движется в сторону катода, осуществляя перенос жидкости в капилляре – возникает электроосмотический поток (ЭОП). 2,4-Д в данных условиях находится в виде анионов, которые мигрируют к аноду, и появляются на ЭФГ после ЭОП.

При определении неорганических катионов (аммония, калия, кальция, магния, натрия и стронция) все они будут двигаться к катоду в том же направлении, что и ЭОП, но быстрее него. Чтобы зарегистрировать пики катионов, в состав ведущего электролита вводят поглощающий катион бензимидазола, который обеспечивает необходимую оптическую плотность буферного раствора. При разделении катионы пробы эквивалентно замещают в растворе катион бензимидазолия, что приводит к снижению оптической плотности в зоне каждого катионного компонента. Бензимидазол должен находиться в растворе в виде катиона, по этой причине необходимо использовать слабокислый электролит. Анионы винной кислоты, входящей в состав фонового электролита, обладают малой подвижностью, что способствует уменьшению силы тока в капилляре. Для разделения катионов аммония и калия в состав фонового электролита вводят добавку 18-краун-6 – макроцикла, способного образовывать комплексы типа «гость – хозяин» с ионами калия (рис. 62).

Благодаря образованию комплекса включения, подвижность ионов калия снижается, и становится возможным их отделение от ионов аммония.

Разделение неорганических анионов, в отличие от рассмотренных выше случаев, проводят при отрицательной полярности источника напряжения: электрод на входном конце капилляра является

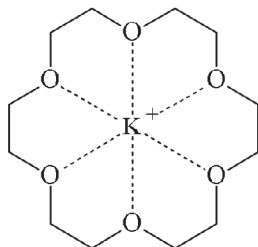


Рис. 62. Формула комплекса катиона K^+ с 18-краун-6

катодом, а электрод выходного конца — анодом, поэтому анионы мигрируют в направлении детектора. В качестве фонового электролита при определении неорганических анионов используют хроматный буферный раствор, состоящий из смеси диэтаноламина и хромовой кислоты, с добавкой катионного поверхностно-активного вещества гидроксида цетилтриметиламмония ЦТА-ОН ($C_{16}H_{33}(CH_3)_3N-OH$). Избыток диэтаноламина создает слабощелочную среду ($pH \approx 9$), анион CrO_4^{2-} обеспечивает необходимое светопоглощение, а катион ЦТА⁺, сорбируясь на поверхности кварцевого капилляра, перезаряжает поверхность на положительную и, как следствие, изменяет направление ЭОП в капилляре на противоположное.

Пробы вод при определении неорганических ионов можно анализировать после минимальной пробоподготовки: фильтрация и доведения в случае необходимости до нужного значения pH . 2,4-Д определяют после предварительной экстракции из пробы анализируемой воды в хлористый метилен с последующей отгонкой. Также можно использовать твердофазную экстракцию с применением концентрирующих патронов ДИАПАК С16 или аналогичных и последующим элюированием ацетоном и высушиванием экстракта. Количественный анализ во всех случаях проводят с использованием предварительно построенных градуировочных графиков.

СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ССЫЛОК

1. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. М., 2008.
2. Другов Ю. С., Родин А. А. Пробоподготовка в экологическом анализе. М., 2009.
3. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения. М., 2009.
4. СанПиН 2.1.5.980-00. Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. Санитарные правила и нормы. М., 2000.
5. ГОСТ 17.1.1.01-77. Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Использование и охрана вод. Основные термины и определения. М., 1987.
6. ГОСТ Р 56237-2014 (ИСО 5667-5:2006). Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах. М., 2014.
7. ГОСТ 31942-2012. Вода. Отбор проб для микробиологического анализа. М., 2013.
8. ГОСТ 17.1.5.05-85. Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. М., 2003.
9. ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб. М., 2013.
10. Саввин С. Б., Штыков С. Н., Михайлова А. В. Органические реагенты в спектрофотометрических методах анализа // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 4. С. 380–389.
11. Моросанова Е. И. Нековалентно иммобилизованные на кремнеземах аналитические реагенты для концентрирования, разделения и определения неорганических и органических соединений : дис. ... д-ра хим. наук. М., 2001.
12. Моросанова Е. И., Великородный А. А., Золотов Ю. А. и др. Микро-волновая пробоподготовка при определении металлов в сточных водах // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 12. С. 1265–1271.
13. Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Формановский А. А. и др. Полимерные сорбенты с конформационно подвижными группами // Координац. химия. 1992. Т. 18, № 10–11. С. 1113–1119.

14. ГОСТ 17.4.3.01-83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб. М., 2004.

15. ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. М., 2008.

16. СанПиН 2.1.7.1287-03. Почва, очистка населенных мест, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы. М., 2004.

17. Основы аналитической химии : в 2 кн. Кн 1. Общие вопросы. Методы разделения / под ред. Ю. А. Золотова. М., 2004.

18. ГОСТ 31869-2012. Вода. Методы определения содержания катионов (аммония, бария, калия, кальция, лития, магния, натрия, стронция) с использованием капиллярного электрофореза. М., 2013.

19. ГОСТ 31867-2012. Вода питьевая. Определение содержания анионов методом хроматографии и капиллярного электрофореза. М., 2014.

20. ГОСТ 31941-2012. Вода питьевая. Методы определения содержания 2,4-Д. М., 2015.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Будников Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 592 с.

Воробьева Л. А. Химический анализ почв / Л. А. Воробьева. – М. : Изд-во Моск. гос. ун-та, 1998. – 272 с.

Другов Ю. С. Анализ загрязненной воды / Ю. С. Другов, А. А. Родин. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017. – 678 с.

Другов Ю. С. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов / Ю. С. Другов, А. А. Родин. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 472 с.

Другов Ю. С. Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик / Ю. С. Другов, А. А. Родин. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 894 с.

Другов Ю. С. Экологическая аналитическая химия / Ю. С. Другов, А. А. Родин. – СПб : Анатолия, 2002. – 464 с.

Другов Ю. С. Экспресс-анализ экологических проб / Ю. С. Другов, А. Г. Муравьев, А. А. Родин. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2018. – 424 с.

Израэль Ю. А. Экология и контроль состояния природной среды / Ю. А. Израэль. – Л. : Гидрометеиздат, 1979. – 375 с.

Карпов Ю. А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 248 с.

Майстренко В. Н. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов / В. Н. Майстренко, Р. З. Хамитов, Г. К. Будников. – М. : Химия, 1996. – 319 с.

Мясоедова Г. В. Применение комплексообразующих сорбентов ПОЛИОРГС в неорганическом анализе / Г. В. Мясоедова // Журн. аналит. химии. – 1990. – Т. 45, № 10. – С. 1878–1887.

Саввин С. Б. Модифицированные и иммобилизованные органические реагенты / С. Б. Саввин, А. В. Михайлова // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51, № 1. – С. 49–56.

Химия окружающей среды / под ред. Дж. Бокриса. – М. : Химия, 1982. – 672 с.

Нормативные документы

ГОСТ 17.1.5.01-80. Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 7 с.

ГОСТ 17.2.3.01-86. Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов. – М. : Стандартинформ, 2005. – 4 с.

ГОСТ 18293-72. Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2001. – С. 557–572.

ГОСТ 18308-72. Вода питьевая. Метод определения содержания молибдена. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2001. – С. 588–591.

ГОСТ 28168-89. Почвы. Отбор проб. – М. : Стандартинформ, 2008. – 7 с.

ГОСТ 31857-2012. Вода питьевая. Методы определения содержания поверхностно-активных веществ. – М. : Стандартинформ, 2014. – 20 с.

ГОСТ 31858-2012. Вода питьевая. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией. – М. : Стандартинформ, 2014. – 16 с.

ГОСТ 31866-2012. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. – М. : Стандартинформ, 2013. – 26 с.

ГОСТ Р 53123-2008. Качество почвы. Отбор проб. Ч. 5. Руководство по изучению городских и промышленных участков на предмет загрязнения почвы. – М. : Стандартинформ, 2009. – 31 с.

ГОСТ Р 55227-2012. Вода. Методы определения содержания формальдегида. – М. : Стандартинформ, 2013. – 23 с.

ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3:3.2-03. Отбор проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, шламов промышленных сточных вод, отходов производства и потребления : метод. рекомендации. – М. : [Б. и.], 2014. – 15 с.

ПНД Ф 12.15.1-08. Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод. – М. : [Б. и.], 2015. – 45 с.

ПНД Ф 16.1:2:2:2:3.48-06. Количественный химический анализ проб почв, тепличных грунтов, илов, донных отложений, сапропелей, твердых отходов. Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, мышьяка, ртути методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА. – Томск. : [Б. и.], 2006. – 44 с.

РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. – М. : Минздрав СССР, 1991. – 694 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА	8
Воздух	8
Источники загрязнения атмосферы	8
Подготовка пробы загрязненного воздуха к анализу	12
Методы анализа	47
Вода	49
Показатели качества воды	49
Отбор проб воды	54
Транспортировка и хранение проб воды	66
Подготовка проб воды к анализу	70
Почва	94
Показатели качества почв	94
Отбор проб почвы	97
Методы вскрытия проб почвы	103
МЕТОДЫ АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	126
Хроматографические методы анализа	126
Планарная распределительная хроматография	126
Газовая хроматография	128
Высокоэффективная жидкостная хроматография	151
Ионообменная хроматография	156
Оптические методы анализа	164
Атомно-эмиссионная спектроскопия	164
Атомно-абсорбционная спектроскопия	171
Спектрофотометрия в видимой и ультрафиолетовой областях спектра	177
Люминесцентные методы анализа	182
Электрохимические методы анализа	193
Вольтамперометрические методы анализа	195

Потенциометрия.....	209
Кулонометрия	224
Кондуктометрия	229
Капиллярный электрофорез	232
Список библиографических ссылок	237
Список рекомендуемой литературы	239

Учебное издание

Петрова Юлия Сергеевна
Неудачина Людмила Константиновна
Лебедева Елена Леонидовна

АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Учебно-методическое пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *В. И. Попова*
Корректор *В. И. Попова*
Компьютерная верстка *Г. Б. Головина*

Подписано в печать 11.03.19. Формат 60×84/16.

Бумага офсетная. Цифровая печать.

Уч.-изд. л. 12,00. Усл. печ. л. 14,18. Тираж 40 экз. Заказ 36.

Издательство Уральского университета.

Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ

620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.

Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28

E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ

620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.

Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13

Факс +7 (343) 358-93-06

<http://print.urfu.ru>

